Über
p.Chlor-o.nitrophenylschwefelchlorid.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Marburg

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

vorgelegt von

Johanna Baeumer
aus Geisweid i. Westf.

Marburg.
R. Friedrich's Universitäts-Buchdruckerei (Inhaber: Karl Gleiser).
1914.

Von der Philosophischen Fakultät als Dissertation angenommen
am 14. Mai 1914.
Referent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Zincke.

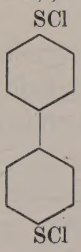
Meinen lieben Eltern!

Einleitung.

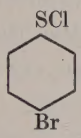
Die vorliegende Arbeit behandelt die Untersuchung des p-Chlor-o-nitrophenylschwefelchlorids, einer Verbindung aus der Reihe der Arylschwefelchloride, die von Zincke zuerst erhalten und bearbeitet worden sind. Die gefundenen Resultate geben einerseits eine Bestätigung früherer Arbeiten, anderseits eine Erweiterung derselben, da Verbindungen des p-Chlor-o-nitrophenylschwefelchlorids mit Ketonen inbezug auf Kondensationsfähigkeit und Ringbildung genauer untersucht wurden.

Das erste der Arylschwefelchloride war das p-p′-Diphenylschwefelchlorid (a), welches erhalten wurde durch Einwirkung von Chlor auf den Benzyläther des p-p′-Diphenylmerkaptans.[1]) Bei den später dargestellten Schwefelchloriden ging man von den entsprechenden Merkaptanen oder Disulfiden aus, die in Chloroform- oder Tetrachlorkohlenstofflösung chloriert wurden. Die bis jetzt bearbeiteten Schwefelchloride sind folgende:

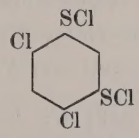
a)[1])



b)[2])

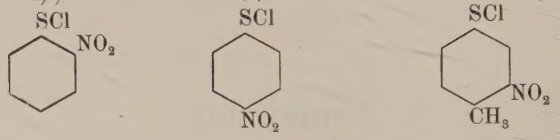


c)[3])

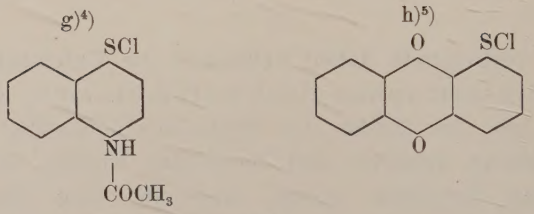


1) B. 45 3457.
2) B. 44 769.
3) B. 45 3463.

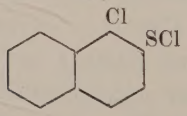
d)[1]) e)[2]) f)[3])



g)[4]) h)[5])



i)[6])



Die Arylschwefelchloride sind als Chloride eines aromatischen Schwefelhydroxydes der allgemeinen Formel Ar — SOH aufzufassen. Dass eine solche Verbindung, die lange Zeit nur hypothetisch angenommen werden musste, existiert, ist durch die von Fries erhaltene α-Anthrachinonsulfensäure[7]) bewiesen. In der Benzol- und Naphtalinreihe konnte sie bis jetzt ihrer Unbeständigkeit wegen nicht isoliert werden. Ihr vorübergehendes Auftreten ist aber auch hier an der tiefen Färbung ihrer alkalischen Lösungen zu erkennen.

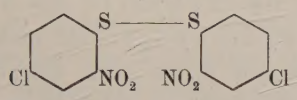
Das Chloratom der Schwefelchloride ist sehr reaktionsfähig. In vielen Fällen hat diese Reaktionsfähigkeit eine Unbeständigkeit der Verbindungen zur Folge. Die Beständigkeit

1) A. 391 57.
2) A. 400 1.
3) Röse, Dissertation Marburg 1912.
4) B. 45 472.
5) Fries B. 45 2965.
6) Eismayer, Dissertation Marburg 1913.
7) B. 45 2965,

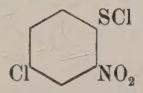
wird erhöht durch den Eintritt einer oder mehrerer negativen Gruppen, unter denen die Nitrogruppe besonders günstig wirkt.

Das in dieser Arbeit untersuchte p-Chlor-o-nitrophenylschwefelchlorid (II) enthält zwei negative Gruppen, welche die Verbindung und ihre Derivate inbezug auf Beständigkeit und Kristallisationsfähigkeit günstig beeinflussen. Es wird aus dem entsprechenden p-p′-Dichlor-o-o′-dinitrodiphenyldisulfid (I), das schon von Beilstein [1]) dargestellt worden ist, durch Einwirkung von Chlor erhalten.

I.



II.



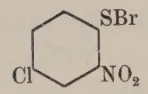
In seinen Reaktionen gleicht das p-Chlor-o-nitrophenylschwefelchlorid dem o-Nitrophenylschwefelchlorid. Wie alle bisher untersuchten Schwefelchloride kann das p-Chlor-o-nitrophenylschwefelchlorid auf zwei Weisen in Reaktion treten. Einerseits verhält es sich wie ein Säurechlorid, anderseits reagiert es mit Phenolen und aromatischen Aminen wie ein Diazoniumchlorid, indem es in den Kern eingreift. Diese letzteren Verbindungen, in denen der Schwefel an Kohlenstoff gebunden ist, sind beständige Sulfide, während die Verbindungen, in denen der Schwefel an Sauerstoff oder Stickstoff geknüpft ist, durch Salzsäure leicht wieder in das Chlorid zurückgeführt werden können.

Das dem Chlorid entsprechende p-Chlor-o-nitrophenylschwefelbromid (III) entsteht durch Einwirkung von Brom auf das p-p′-Dichlor-o-o′-dinitrodiphenyldisulfid. Es ist in seinem Verhalten dem Chlorid sehr ähnlich.

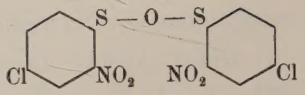
---

1) A. 197 79.

III.



IV.



Beim Behandeln mit Wasser geht das p-Chlor-o-nitrophenylschwefelchlorid in das p-p′-Dichlor-o-o′-dinitrodiphenylschwefeloxyd (IV) über. Für die Reaktion gilt die Gleichung:

$$2\,\begin{matrix}NO_2\\Cl\end{matrix}>C_6H_3-SCl+H_2O=\left(\begin{matrix}NO_2\\Cl\end{matrix}>C_6H_3-S\right)_2O+2\,HCl.$$

Dieses Schwefeloxyd ist das Anhydrid des p-Chlor-o-nitrophenylschwefelhydroxydes, das nicht isoliert werden konnte. Wahrscheinlich bildet sich das Schwefelhydroxyd intermediär bei der Einwirkung von Wasser, reagiert aber sofort mit einem zweiten Molekül Chlorid unter Bildung des Oxydes nach folgenden Gleichungen:

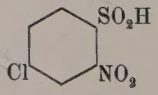
$$\begin{matrix}NO_2\\Cl\end{matrix}>C_6H_3-SCl+H_2O=\begin{matrix}NO_2\\Cl\end{matrix}>C_6H_3-SOH+HCl$$

$$\begin{matrix}NO_2\\Cl\end{matrix}>C_6H_3-SOH+\begin{matrix}NO_2\\Cl\end{matrix}>C_6H_3-SCl=\left(\begin{matrix}NO_2\\Cl\end{matrix}>C_6H_3S\right)_2O+HCl.$$

Durch konz. Salzsäure oder Phosphorpentachlorid wird das Oxyd wieder in das Chlorid zurückverwandelt.

In Alkali löst sich das p-p′-Dichlor-o-o′-dinitrodiphenylschwefeloxyd mit blauer Farbe, die bei Gegenwart von Alkohol tief indigoblau ist. Die Färbung beruht auf der Bildung des Alkalisalzes des Hydroxydes, das aber nur sehr kurze Zeit beständig ist. Es tritt bald Entfärbung ein und Disulfid (I) und p-Chlor-o-nitrophenylsulfinsäure (V) entstehen.

V.



Dieses Endresultat der Zersetzung gibt folgende Gleichung wieder:

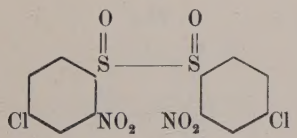
$$3\ \begin{matrix}NO_2\\Cl\end{matrix}\!>C_6H_3-SOH=\begin{matrix}NO_2\\Cl\end{matrix}\!>C_6H_3-SO_2H+\left(\begin{matrix}NO_2\\Cl\end{matrix}\!>C_6H_3S\right)_2+H_2O.$$

Auch bei der Einwirkung von überschüssigem Alkali auf das p-Chlor-o-nitrophenylschwefelchlorid entsteht unter vorübergehender Blaufärbung Disulfid (I) und Sulfinsäure (V). Das Natriumsalz der p-Chlor-o-nitrophenylsulfinsäure ist in Wasser mit gelbbrauner Farbe löslich, ihr schwach gelb gefärbtes Silbersalz ist unlöslich in Wasser. Mit Jodmethyl wird aus letzterem der Methylester der Sulfinsäure erhalten.

Mit Bromwasserstoff-Eisessig wird die Sulfinsäure zum Schwefelbromid (III) reduziert, eine allgemeine Reaktion der Sulfinsäuren, die im hiesigen Institut in letzter Zeit von Herrn Prof. Fries ausgeführt wurde.

Lässt man nur die berechnete Menge Alkali auf das Schwefelchlorid einwirken, so geht die Reaktion nicht bis zur Bildung der Sulfinsäure, sondern neben dem Disulfid entsteht das p-p′-Dichlor-o-o′-dinitrodiphenyldisulfoxyd (VI).

VI.



Die Bildung des Disulfoxydes ist neben der des Disulfids bei der Zersetzung des Schwefelhydroxydes immer anzunehmen entsprechend der Gleichung:

$$4\ \begin{matrix}NO_2\\Cl\end{matrix}\!>C_6H_5-SOH=\left(\begin{matrix}NO_2\\Cl\end{matrix}\!>C_6H_5S\right)_2+\left(\begin{matrix}NO_2\\Cl\end{matrix}\!>C_6H_3SO\right)_2+2\,H_2O.$$

Bei Anwesenheit von überschüssigem Alkali verläuft die Reaktion sofort weiter und es entsteht, wie vorher angegeben ist, Disulfid und Sulfinsäure. Dieser Vorgang ist so zu erklären, dass entweder das Disulfoxyd gleichzeitig oxydiert und reduziert wird:

$$3\left(\begin{matrix}NO_2\\Cl\end{matrix}>C_6H_3-\overset{|}{S}O\right)_2+H_2O=\left(\begin{matrix}NO_2\\Cl\end{matrix}>C_6H_3-\overset{|}{S}\right)_2+2\begin{matrix}NO_2\\Cl\end{matrix}>C_6H_3SO_2H$$

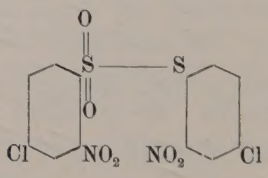
oder dass hydrolytische Spaltung desselben eintritt[1]):

$$\left(\begin{matrix}NO_2\\Cl\end{matrix}>C_6H_3-\overset{|}{S}O\right)_2+H_2O=\begin{matrix}NO_2\\Cl\end{matrix}>C_6H_3-SO_2H+\begin{matrix}NO_2\\Cl\end{matrix}>C_6H_3SOH.$$

Das sich nach letzter Gleichung neben der Sulfinsäure bildende Hydroxyd zersetzt sich wieder in Disulfid und Disulfoxyd, und letzteres reagiert von neuem mit Alkali.

Da, wie eben beschrieben, bei der Einwirkung von Alkali auf das p-Chlor-o-nitrophenylschwefelchlorid neben dem p-p′-Dichlor-o-o′-dinitrodiphenyldisulfoxyd (VI) immer Disulfid entsteht und beide sehr schwer zu trennen sind, so konnte ersteres auf diesem Wege nicht rein erhalten werden. Es wurde darum aus dem Silbersalz der Sulfinsäure (V) und dem Schwefelchlorid dargestellt. Diese Darstellungsweise liesse ein Sulfon von der Konstitution VIa erwarten, aus dem das isomere Disulfoxyd

VIa.



(VI) durch Umlagerung entstände. Doch nach den Arbeiten von Hinsberg sind solche Sulfone mit den Disulfoxyden identisch und der Disulfoxydformel ist der Vorzug zu geben.

1) Otto & Rossing. B. 19 1235.

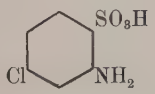
Interessant verläuft die Einwirkung von Methylalkohol auf das p-Chlor-o-nitrophenylschwefelchlorid. Je nach den eingehaltenen Bedingungen entstehen dabei ganz verschiedene Verbindungen. Beim Schütteln des Chlorides mit viel Methylalkohol in der Kälte entsteht der noch später zu erwähnende Methylester (VIII) des p-Chlor-o-nitrophenylschwefelhydroxyds. Derselbe Körper kristallisiert auch aus der heissen Lösung des Chlorids in viel Methylalkohol aus.

Wird dagegen das Chlorid in unzureichender Menge Methylalkohol gekocht, so erhält man Disulfid (I) und Sulfinsäure (V). Da man bei dieser Reaktion zunächst wieder die Bildung des Hydroxyds annehmen muss, so lässt sie sich durch die schon oben gegebene Gleichung erklären:

$$3\,\begin{matrix}NO_2\\Cl\end{matrix}>C_6H_3-SOH=\left(\begin{matrix}NO_2\\Cl\end{matrix}>C_6H_3S\right)_2+\begin{matrix}NO_2\\Cl\end{matrix}>C_6H_3-SO_2H+H_2O.$$

Eine sehr komplizierte Umwandlung erleidet das p-Chlor-o-nitrophenylschwefelchlorid schliesslich beim Kochen mit verdünntem Methylalkohol. Neben Disulfid und Sulfinsäure entsteht die p-Chlor-o-amidobenzolsulfosäure (VII), eine Reaktion, wie sie ebenso beim o-Nitrophenylschwefelchlorid beobachtet worden ist.

VII.



Die für diesen Vorgang geltende Gleichung würde lauten:

$$\begin{matrix}NO_2\\Cl\end{matrix}>C_6H_3-SCl+H_2O+H_2=\begin{matrix}NH_2\\Cl\end{matrix}>C_6H_3SO_3H+HCl.$$

Für die Erklärung dieser Reaktion kann man annehmen, dass die S-OH-Gruppe des zunächst entstehenden Hydroxydes durch den Sauerstoff der Nitrogruppe zur Sulfogruppe oxydiert

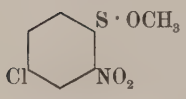
wird, während gleichzeitig ein zweites Molekül Hydroxyd mit Wasser sich zur Sulfinsäure oxydiert und dabei die noch zur Reduktion erforderlichen Wasserstoffatome liefert.[1]) Die für diesen Vorgang geltende Gleichung würde folgende sein:

$$2\,\frac{NO_2}{Cl}{>}C_6H_3-SOH+H_2O=\frac{NH_2}{Cl}{>}C_6H_3-SO_3H+\frac{NO_2}{Cl}{>}C_6H_3-SO_2H\ ^1)$$

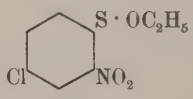
Die kleine Menge Disulfid, welche ausser Amidosulfosäure und Sulfinsäure entsteht, wird auf eine Nebenreaktion zurückzuführen sein.

Mit Natriumalkylaten werden aus dem p-Chlor-o-nitrophenylschwefelchlorid leicht die Ester des p-Chlor-o-nitrophenylschwefelhydroxyds erhalten. Dargestellt wurden der Methyl-, Aethyl- und Phenylester (VIII—X).

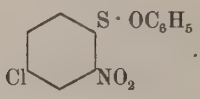
VIII.



IX.



X.



Diese Ester werden durch Alkali unter vorübergehender Blaufärbung zersetzt. Konz. Salzsäure bildet das Chlorid zurück.

Der Methylester (VII) wird durch Wasserstoffsuperoxyd zur Sulfinsäure (V) oxydiert unter Abspaltung von Methylalkohol. Der zu erwartende mit dem Sulfon isomere Ester $\frac{NO_2}{Cl}{>}C_6H_3-SO\cdot OCH_3$ entsteht bei dieser Reaktion nicht.

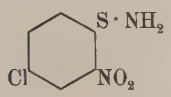
Der Phenylester (X), welcher isomer ist mit der später zu beschreibenden Verbindung, die durch Einwirkung von Phenolnatrium auf das Schwefelchlorid entsteht, ist ein unbeständiger Körper. Er wird schon durch Luftfeuchtigkeit zersetzt.

---

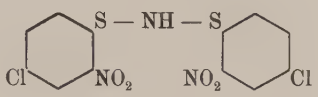
1) Zincke A. 391 59.

Wie ein Säurechlorid verhält sich das p-Chlor-o-nitrophenylschwefelchlorid gegen Ammoniak. Das Chloratom wird durch die Amidogruppe ersetzt unter Bildung des p-Chlor-o-nitrophenylschwefelamids (XI)

XI.



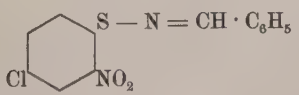
XII.



Verdünnte Säuren spalten aus dieser Verbindung leicht Ammoniak ab und führen das Amid in das entsprechende p-p′-Dichlor-o-o′-dinitrodiphenylschwefelimid (XII) über. Letzteres kann auch aus dem Schwefelchlorid mit wässrigem Ammoniak erhalten werden.

Das p-Chlor-o-nitrophenylschwefefelamid verhält sich Aldehyden gegenüber wie ein primäres Amin, da es mit ihnen Schiffsche Basen bildet. Dargestellt wurde die Benzaldehydverbindung (XIII).

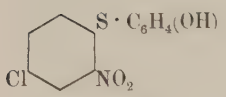
XIII.



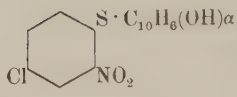
Durch konz. Salzsäure wird das Amid in das Chlorid zurückverwandelt.

Das Verhalten des p-Chlor-o-nitrophenylschwefelchlorids gegen Phenole gleicht demjenigen der Diazoniumchloride. Der Schwefel greift in den Kern ein, und es werden Oxysulfide gebildet. Untersucht wurde die Einwirkung von Phenol, α- und β-Naphtol auf das Schwefelchlorid, wodurch die Verbindungen XIV—XVI erhalten wurden.

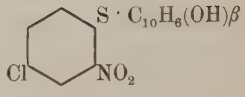
XIV.



XV.



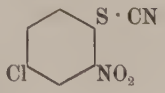
XVI.



Da in diesen Oxysulfiden die (OH)-Gruppe intakt geblieben ist, besitzen sie ausgesprochenen Phenolcharakter und geben Alkalisalze.

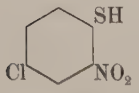
Durch Cyankalium wird das p-Chlor-o-nitrophenylschwefelchlorid in das p-Chlor-o-nitrophenylrhodanat (XVII) übergeführt.

XVII.

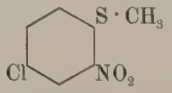


Das dem p-Chlor-o-nitrophenylschwefelchlorid entsprechende Merkaptan (XVIII) wurde durch Reduktion des Disulfids (I) dargestellt. Aus diesem wurde mit Methylsulfat der Methyläther (XIX) erhalten.

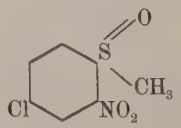
XVIII.



XIX.



XX.

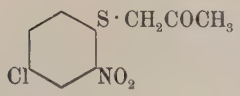


Bei der Oxydation gibt das p-Chlor-o-nitrophenylmethylsulfid (XIX) das p-Chlor-o-nitrophenylmethylsulfoxyd (XX), welches isomer ist mit dem oben beschriebenen Methylester des Hydroxydes.

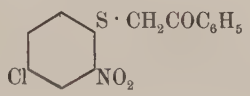
Das p-Chlor-o-nitrophenylschwefelchlorid reagiert leicht mit Ketonen unter Austritt von Salzsäure. Dabei tritt ein Wasserstoffatom der der Carbonylgruppe benachbarten Methylgruppe mit dem Chlor in Reaktion. Durch Einwirkung von Aceton, Acetophenon und Acetessigester werden schön kristallisierte Verbindungen

(XXI—XXIII) erhalten, die in ihren Oxydations- und Reduktionsprodukten Gegenstand vieler Versuche in vorliegender Arbeit wurden.

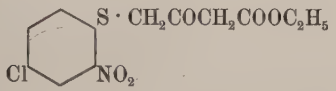
XXI.



XXII.



XXIII.

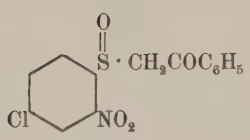


Auch mit Methyl-Aethylketon bildet das Schwefelchlorid einen in gelben Tafeln vom Schmelzpunkt 69° kristallisierenden Körper, der aber nicht näher untersucht wurde.

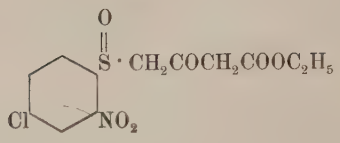
Man sollte annehmen, dass andere Verbindungen mit einem reaktionsfähigen Wasserstoffatom ähnliche Kondensationsprodukte lieferten wie Ketone. Doch blieben Versuche, Malonester mit dem Schwefelchlorid in Reaktion zu bringen, erfolglos. Bei mässigem Erwärmen wirkt er überhaupt nicht ein, bei längerem Kochen entsteht eine dicke, braune, verschmierte Masse. Auch Versuche mit Bernsteinsäureester und Benzaldehyd gaben das unveränderte Schwefelchlorid zurück, während bei der Einwirkung von Acetaldehyd und Acetonylaceton das Disulfid erhalten wurde.

In ihrem Verhalten gegen Oxydationsmittel wurden p-Chlor-o-nitrophenylsulfid-acetophenon (XXII) und p-Chlor-o-nitrophenylsulfidacetessigester (XXIII) untersucht. Wasserstoffsuperoxyd, Chromsäure und Kaliumpermanganat wirken selbst in der Wärme nur unter Bildung der Sulfoxyde (XXIV—XXV).

XXIV.



XXV.



Es gelang in keiner Weise, die entsprechenden Sulfone zu erhalten.

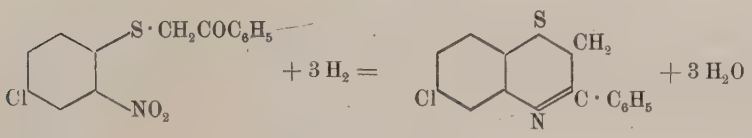
Interessant und bei beiden Verbindungen in derselben Weise verläuft die Oxydation mit Salpetersäure (1,4). Man erhält ausser geringen Nebenprodukten das Dichlordinitrodiphenyldisulfid (I). Der Versuch ist mehrmals wiederholt worden, das Resultat war immer das gleiche. Der Reaktionsmechanismus ist schwer verständlich. Die Seitenkette wird augenscheinlich abgespalten und oxydiert sich für sich. Der Rest aus zwei Molekülen tritt dann zum Disulfid zusammen, ehe der Schwefel oxydiert wird.

p-Chlor-o-nitrophenylsulfidacetessigester (XXIII) löst sich in Alkali bei Gegenwart von Alkohol mit tiefroter Farbe auf. Beim Ansäuern erhält man die unveränderte Verbindung zurück. Alkali bewirkt also in der Kälte nur die Bildung eines leicht löslichen Salzes in der Enolform.

Versuche, durch längeres Kochen mit starkem Alkali bei Gegenwart von Alkohol die vorhandene Carbäthoxygruppe zu verseifen, hatten keinen Erfolg. Auf Zusatz von Säure wurde immer ein braunes amorphes Produkt ausgefällt, das sich in Alkali nicht mehr löst, und dessen Untersuchung sich der schlechten Eigenschaften wegen nicht lohnte.

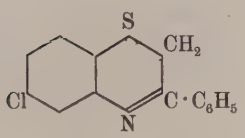
Die hier erwähnten Sulfide lassen sich leicht reduzieren. Die Reaktion führt aber nicht zu den einfachen Amidoverbindungen; es findet vielmehr sofort Abspaltung von

1 Mol. Wasser statt, und es entstehen unter Ringschluss Verbindungen, die der Reihe der Thiazine angehören müssen. Die Gleichung für das reduzierte p-Chlor-o-nitrophenylsulfidacetophenon würde sich z. B. folgendermassen ergeben:

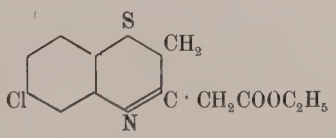


Der aus dem p-Chlor-o-nitrophenylsulfidaceton erhaltene Reduktionskörper hatte schlechte Eigenschaften, darum wurden nur die Reduktionsprodukte des p-Chlor-o-nitrophenylsulfidacetophenon (XXII) und des p-Chlor-o-nitrophenylsulfid-acetessigester (XXIII), das Chlorbenzophenyl-p-thiazin (XXVI) und Chlorbenzo-p-thiazinessigester (XXVII) untersucht.

XXVI.



XXVII.



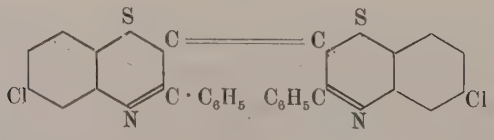
Beide Verbindungen sind schön kristallisierende Körper.

Ein sehr eigenartiges Verhalten zeigt das Chlorbenzophenyl-p-thiazin (XXVI). Sowohl beim trocknen Aufbewahren als auch in Lösungen tritt Umwandlung desselben ein. In trockenem Zustande werden nebeneinander zwei durch Kristallisation und Verhalten verschiedene Umwandlungsprodukte erhalten: ein schwer lösliches, das bei 241° schmilzt, und ein leichter lösliches, dessen Schmelzpunkt bei 180° liegt.

In Lösungen dagegen entsteht je nach der Art des Lösungsmittels das eine oder das andere Umwandlungsprodukt. Aus Eisessig erhält man den bei 241° schmelzenden Körper, aus Aether- oder Chloroform den bei 180° schmelzenden. Dabei bildet sich in beiden Fällen ein rotes Nebenprodukt. In der Lösung bleibt immer etwas unverändertes Thiazon zurück, das sich erst beim Abdunsten des Lösungsmittels auch noch umwandelt. Es tritt also ein Gleichgewichtszustand zwischen unverändertem und verändertem Produkt ein.

Es liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei diesen Umwandlungen um Oxydation handelt, besonders, da sie beim Einleiten von Sauerstoff in die Lösung des Thiazins scheinbar beschleunigt werden. Für die bei 180° schmelzende Verbindung lassen die Analysen keinen Zweifel darüber, dass Sauerstoff hinzugetreten ist. Auch der bei 241° schmelzende Körper muss ein Oxydationsprodukt sein, da es sich aus dem Thiazin (Schmp. 64°) durch Einwirkung von H_2O_2 mit Leichtigkeit darstellen lässt. Sauerstoff kann aber hier nicht hinzugetreten sein, da die Analyse nahezu die gleiche Zusammensetzung wie die ursprüngliche Verbindung ergibt. Die Oxydation kann sich also nur auf die Fortnahme von Wasserstoffatomen erstreckt haben. Am nächsten liegt die Formel XXVIII,

XXVIII.

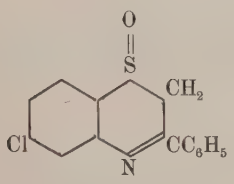


die auch unbedenklich angenommen werden könnte, wenn sich der Körper nicht glatt wieder zum Thiazin reduzieren liesse. Eine so leichte Spaltung der doppelten Kohlenstoff-

bindung erscheint doch wenig wahrscheinlich. Leider ist es mir nicht gelungen, hier völlig ins Klare zu kommen.

Die bei 180° schmelzende Verbindung scheint, wie schon erwähnt, ein Sulfoxyd zu sein. Sie würde dann der Formel XXIX entsprechen.

XXIX.



Sie lässt sich ebenfalls durch Reduktion wieder in das Thiazin zurückführen und macht in essigsaurer Lösung aus Jodkalium Jod frei. Sie hat aber nicht durch Oxydation aus dem Thiazin dargestellt werden können.

Beim Kochen mit Eisessig geht das vermutliche Sulfoxyd in ein schwer lösliches und bei 230° schmelzendes Produkt über. Vielleicht entsteht unter Wasserabspaltung die Verbindung XXVIII. In diesem Falle würde also der bei 180° schmelzende Körper ein Zwischenprodukt sein.

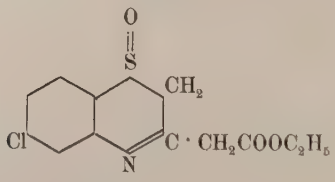
Als tertiäre Base bildet das Chlorbenzophenyl--p-thiazin (XXVI) mit Säuren wohl charakterisierte Salze. Dargestellt wurden das salzsaure, schwefelsaure und salpetersaure Salz. Alle diese Salze werden leicht hydrolytisch gespalten. Man erhält aus ihnen meistens schon die veränderte Base zurück.

Auch die Oxydationsprodukte bilden Salze.

Der Chlorbenzo-p-thiazinessigester (XXVII) ist ein durchaus beständiger Körper. Sein basischer Charakter ist geringer als der des Phenylthiazins (XXVI). Die vorhandene Carbäthoxygruppe ist schwer abzuspalten. Dahin gehende Versuche hatten nicht den gewünschten Erfolg.

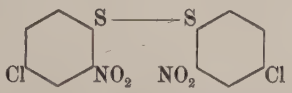
Durch Oxydation mit H_2O_2 entsteht das entsprechende Sulfoxyd (XXX), das sich wieder glatt zum Thiazin reduzieren lässt.

XXX.



Experimenteller Teil.

p-p′-Dichlor-o-o′-dinitrodiphenyldisulfid.



Das Disulfid wurde nach der Methode von Wohlfahrt[1]) dargestellt.

100 g p-Dichlor-o-nitrobenzol werden auf dem Wasserbade in 250 ccm Alkohol gelöst. Gleichzeitig erwärmt man 80 g kristallisiertes Natriumsulfid und 10,8 g Schwefel solange auf dem Wasserbade, bis aller Schwefel in Lösung gegangen ist. Das so entstandene Natriumdisulfid trägt man in kleinen Portionen unter Umschütteln in die warme Lösung des p-Dichlor-o-nitrobenzols ein. Es erfolgt jedesmal sehr lebhafte Reaktion. Die Flüssigkeit färbt sich dunkel, und Kochsalz und Disulfid scheiden sich aus. Die Reaktion wird durch zweistündiges Kochen am Rückflusskühler beendet. Das Disulfid hat sich dann als hellgelbes, kristallinisches Pulver abgeschieden, und die darüber stehende Flüssigkeit ist wieder hell geworden. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, zur Entfernung des Kochsalzes gut mit Wasser und zur Entfernung von unverändertem Dichlornitrobenzol mit Alkohol ausgewaschen. Die Ausbeute beträgt 75% der

1) J. p. Ch. 66 551 (1912).

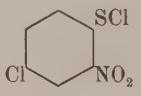
berechneten. Das Rohprodukt kann zur weiteren Verarbeitung direkt verwandt werden.

Das Disulfid ist schwer löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzin, Wasser, ziemlich schwer auch in Eisessig, leichter in Benzol. Zur Analyse wird es aus Eisessig umkristallisiert und bildet glänzende gelbe Tafeln, welche bei 212° schmelzen.

0,1486 g gaben 0,1123 g AgCl und 0,1859 g $BaSO_4$.

Berechnet für	Gefunden
$C_{12}H_6O_4S_2Cl_2N_2 = 377,12$	
Cl = 18,81	18,70
S = 17,01	17,19

p-Chlor-o-nitrophenylschwefelchlorid.



10 g p-p′-Dichlor-o-o′-dinitrodiphenyldisulfid werden in der fünffachen Menge Chloroform verteilt. Dann leitet man bis zur Sättigung trockenes Chlor ein. Ein Chlorcalciumrohr hält die Luftfeuchtigkeit ab. Unter häufigem Umschütteln lässt man darauf zwei Stunden stehen. Der grösste Teil des Disulfids geht währenddessen in Lösung und Chlorid scheidet sich in langen gelben Nadeln aus. Man rührt dann gut durch, leitet noch einmal Chlor ein und lässt wieder stehen. Die Umwandlung zum Chlorid ist dann vollständig. Ein Teil desselben kristallisiert aus der Chloroformlösung aus. Dieses wird abgesaugt und das Filtrat abgedunstet. Der Rückstand wird auf Ton abgepresst und im Vakuum getrocknet. Ausbeute nahezu quantitativ. Zur Weiterverarbeitung wird dieses Rohprodukt verwandt.

Das p-Chlor-o-nitrophenylschwefelchlorid kristallisiert in langen, goldgelben, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 98°. Es löst sich leicht in Aether, Chloroform,

Benzol, schwerer in Petroläther und Benzin. Zur Analyse wird es aus Petroläther umkristallisiert.

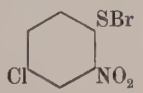
I. 0,1532 g gaben 0,1960 g AgCl
II. 0,1452 g gaben 0,1513 g $BaSO_4$.

Berechnet für	Gefunden
$C_6H_3O_2SCl_2N = 224{,}02$	
Cl = 31,66	31,65
S = 14,31	14,32

Das p-Chlor-o-nitrophenylschwefelchlorid ist ein beständiger Körper, welcher sich unverändert aufbewahren lässt. Sein Chloratom ist leicht gegen andere Atome oder Atomgruppen austauschbar. Die durch Einwirkung von Wasser, Alkali, Alkohol, Alkylaten, Phenolen und Ketonen erhaltenen Produkte werden im folgenden näher beschrieben.

Das dem Chlorid entsprechenoe Bromid sei zuvor noch angeführt.

p-Chlor-o-nitrophenylschwefelbromid.



2 g Disulfid werden in 10 ccm Chloroform suspendiert und 0,85 g Brom zugefügt. Dann wird am Rückflusskühler gekocht, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Beim Erkalten scheiden sich braune Nadeln ab. Diese werden abfiltriert und das Lösungsmittel abgedunstet. Das Schwefelbromid wird aus Benzin umkristallisiert und bildet gelbbraune, glänzende Nadeln, die bei 111° schmelzen. Es löst sich leicht in Aether, Chloroform, Benzol, schwerer in Benzin.

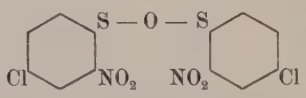
In seinem Verhalten gleicht es dem Schwefelchlorid.

0,1550 g gaben 0,1890 g Halogensilber und 0,1378 g $BaSO_4$.
$AgCl = 0{,}1610$ g

Berechnet für	Gefunden
$C_6H_3O_2SClBrN = 268{,}48$	
$Cl = 13{,}21$	12,85
$Br = 29{,}77$	29,79
$S = 11{,}94$	12,21

Einwirkung von Wasser auf das p-Chlor-o-nitrophenylschwefelchlorid.

p-p'-Dichlor-o-o'-dinitrodiphenylschwefeloxyd.



5 g p-Chlor-o-nitrophenylschwefelchlorid werden in fein gepulvertem Zustand in einer dickwandigen Flasche mit der 20 fachen Menge Wasser übergossen. Nach Zugabe einer genügenden Menge Glasperlen, die eine innige Vermischung bewirken sollen, wird 4 Stunden lang ununterbrochen geschüttelt. Während dieser Zeit ist das Chlorid quantitativ in das Oxyd übergegangen. Dieses wird abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Aus Benzol wird es umkristallisiert.

Das p-p'-Dichlor-o-o'-dinitrodiphenylschwefeloxyd bildet harte, zu Krusten vereinigte gelbe Tafeln, welche bei 115—116° unter Schwarzfärbung zusammen sintern. Deutliche Schmelzerscheinung tritt erst über 204° ein. Beim schnellen Erhitzen über freier Flamme bei Anwendung einer etwas grösseren Menge verpufft es unter Feuererscheinung.

Der Körper löst sich schwer in Aether, Alkohol, Benzin, Methylalkohol, leichter in Benzol und Eisessig. Aus Eisessig kann es auch umkristallisiert werden und bildet dann kleine kompakte gelbe Tafeln, die sich ebenfalls bei 116° schwarz färben.

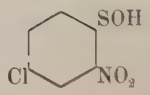
Bei längerem Kochen mit Eisessig tritt aber Zersetzung und Bräunung ein, ebenfalls beim Kochen mit Tetrachloräthan.

0,2251 g gaben 0,1639 g AgCl und 0,2673 g $BaSO_4$.

Berechnet für	Gefunden
$C_{12}H_6O_5S_2Cl_2N_2 = 393{,}12$	
Cl = 18,04	18,01
S = 16,32	16,31

Durch konz. Salzsäure wird das Oxyd in das Chlorid zurückverwandelt. In der Kälte verläuft diese Reaktion sehr langsam, erhitzt man aber das Oxyd 2 Stunden im geschlossenem Rohr mit konz. Salzsäure, so geht es vollständig in das Chlorid zurück. Dieselbe Rückbildung erfolgt auch mit Phosphorpentachlorid: das Oxyd wird mit Phosphorpentachlorid zusammen fein verrieben, wobei Reaktion eintritt. Das Produkt wird mit Aether übergossen, wodurch das entstandene Schwefelchlorid gelöst wird. Nach dem Abdunsten des Aethers erhält man die oben beschriebenen goldgelben Nadeln. Die Reaktion verläuft glatt, die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

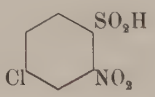
Wässeriges Alkali und Ammoniak lösen das Oxyd langsam mit blauer Farbe. Bei Gegenwart von Alkohol färbt sich die Lösung tief indigoblau. Die Farbe verschwindet aber beim Stehen schnell, schneller noch beim Erhitzen und sofort bei Zugabe von Säure. Haltbarer ist die tiefblaue Lösung, welche durch Einwirkung von 25 % igem Ammoniak in Methylalkohol hergestellt wird. Nach dem Filtrieren von dem sich sofort abscheidenden Disulfid behält sie etwa 10 Minuten lang ihre Farbe, dann wird sie allmählich heller, bis sie ganz entfärbt ist. Gibt man zu der frisch bereiteten blauen Lösung Bleiacetat, so fällt das Bleisalz in blauen Flocken aus, die aber ebenfalls nach dem Filtrieren schnell farblos werden. — Wie in der Einleitung auseinandergesetzt worden ist, müssen wir in der blauen alkalischen Lösung des Oxydes ein Alkalisalz des Schwefelhydroxydes



annehmen, dem danach also ein saurer Charakter zukommt. Der Name Sulfensäure[1]) trägt dem Rechnung. Die leichte Zersetzlichkeit dieser Verbindung hat zur Folge, dass bald Entfärbung eintritt und man immer Disulfid, und beim Ansäuern der alkalischen Lösung Sulfinsäure erhält. In der Einleitung ist diese Reaktion genügend erläutert worden. Das Oxyd geht mit Alkali nie ganz in Lösung, da sich immer sofort schon Disulfid abscheidet.

Einwirkung von Alkali auf das p-Chlor-o-nitrophenylschwefelchlorid.

p-Chlor-o-nitrophenylsulfinsäure.



5 g fein gepulvertes p-Chlor-o-nitrophenylschwefelchlorid werden mit 25 Teilen $\frac{2}{1}$ n-Natronlauge 4 Stunden lang geschüttelt. Danach hat sich Disulfid abgeschieden, und die darüber stehende alkalische Lösung ist braun gefärbt. Vom Disulfid wird abfiltriert und die alkalische Lösung mit konz. Salzsäure angesäuert. Ein Teil der Sulfinsäure scheidet sich in glänzenden farblosen Blättchen aus. Der Rest wird durch mehrmaliges Ausziehen mit Aether gewonnen. Nach dem Abdunsten des Aethers wird der Rückstand in wenig verdünntem Ammoniak aufgenommen und mit etwas Tierkohle gekocht. Dann wird filtriert und die Sulfinsäure aus der ammoniakalischen Lösung durch Zusatz von konz. Salzsäure gefällt.

---

1) Fries, B. 45 2965.

Die p-Chlor-o-nitrophenylsulfinsäure kristallisiert in feinen, farblosen, glänzenden Blättchen. Diese schmelzen bei 127° unter Schwarzfärbung und Zersetzung. Sie ist sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, Eisessig, heissem Wasser, schwerer in Benzol und sehr schwer in Benzin.

Zur Analyse wurde zweimal aus sehr wenig Eisessig umkristallisiert und bei 50° im Vakuum getrocknet. Höhere Temperatur verträgt der Körper für längere Zeit nicht, er zersetzt sich dann unter Schwarzfärbung.

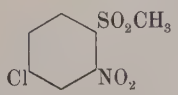
0,1342 g gaben 0,0878 g AgCl u. 0,1408 g $BaSO_4$.

Berechnet für	Gefunden
$C_6H_4O_4SClN = 221{,}51$	
$Cl = 16{,}00$	16,18
$S = 14{,}47$	14,41

Die p-Chlor-o-nitrophenylsulfinsäure bildet ein schwer lösliches Silbersalz. Man erhält es, wenn man die Sulfinsäure in der erforderlichen Menge verdünntem Ammoniak löst, sodass die Lösung eben alkalisch reagiert, und Silbernitrat im Überschuss hinzufügt. Das Silbersalz setzt sich als schwach gelb gefärbter käsiger Niederschlag ab, der abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet wird. Es ist schwer löslich in Wasser.

Aus dem Silbersalz erhält man den

Methylester der Sulfinsäure.



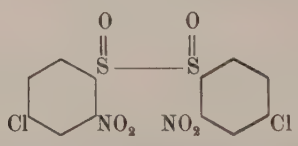
1 g Silbersalz der p-Chlor-o-nitrophenylsulfinsäure wird in 20 ccm Methylalkohol suspendiert und Jodmethyl im Überschuss zugegeben. Dann wird eine halbe Stunde auf dem Wasserbade gekocht. Vom ausgeschiedenen Jodsilber wird

darauf abfiltriert und die Lösung verdunstet. Der Methylester bleibt in langen Nadeln zurück. Er ist jedenfalls identisch mit dem noch nicht dargestellten Sulfon. Er wird aus Benzol umkristallisiert und bildet ganz schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 143°. Er löst sich leicht in Methylalkohol, schwerer in Benzol, schwer in Benzin und Aether.

0,1333 g gaben 0,0822 g AgCl u. 0,1344 g $BaSO_4$.

Berechnet für	Gefunden
$C_7H_6O_4SClN = 235{,}58$	
Cl = 15,05	15,21
S = 13,61	13,85

p-p'-Dichlor-o-o'-dinitrodiphenyldisulfoxyd.



Das p-p'-Dichlor-o-o'-dinitrodiphenyldisulfoxyd, welches neben Disulfid auch bei der Einwirkung von wenig Alkali auf das Schwefelchlorid entsteht, wurde aus dem Silbersalz der p-Chlor-o-nitrophenylsulfinsäure und dem Schwefelchlorid dargestellt.

1 g p-Chlor-o-nitrophenylsulfinsaures Silber wird in 30 ccm Benzol verteilt und die berechnete Menge Schwefelchlorid zugegeben. Man erhitzt $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde zum Sieden und filtriert dann vom ausgeschiedenen Chlorsilber ab. Die Benzollösung wird abgedunstet. Der ölige Rückstand wird durch Anreiben mit Methylalkohol fest.

Aus Eisessig umkristallisiert erhält man das Disulfoxyd in prismatischen, schwach gefärbten Kristallen vom Schmelzpunkt 145°. Es ist sehr schwer löslich in Benzin, Alkohol, Methylalkohol, Aether, leichter in Eisessig.

0,1466 g gaben 0,1029 g AgCl und 0,1698 g $BaSO_4$.

Berechnet für	Gefunden
$C_{12}H_6O_6S_2Cl_2N_2 = 409.12$	
Cl = 17,33	17,36
S = 15,68	15,91

Mit Bromwasserstoff wird das Disulfoxyd leicht zum Disulfid reduziert.

Einwirkung von Methylalkohol auf das p-Chlor-o-nitrophenylschwefelchlorid.

Je nach den Bedingungen wirkt Methylalkohol ganz verschieden auf das Schwefelchlorid. In der Einleitung sind diese Reaktionen behandelt, hier folgt das Experimentelle.

Kocht man das p-Chlor-o-nitrophenylschwefelchlorid mit 5 Teilen Methylalkohol eine Stunde auf dem Wasserbade, so tritt teilweise Lösung, dann wieder Ausscheidung ein. Es wird abfiltriert. Der Rückstand ist reines Disulfid.

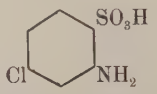
Gibt man zu dem methylalkoholischen Filtrat Wasser, so setzt sich ein braunes, harziges Produkt ab, das mit Aether kristallinisch wird, aber nicht umzukristallisieren ist.

Die von diesem Produkt abgegossene Lauge wird eingedampft, der Rückstand in wenig Ammoniak aufgenommen, mit Tierkohle gekocht und filtriert. Auf Zusatz von Salzsäure kristallisiert Sulfinsäure aus.

Wird das Schwefelchlorid mit viel Methylalkohol gekocht, so geht es ganz in Lösung, und beim Erkalten kristallisieren glänzende gelbe Schuppen aus vom Schmelzpunkt 110—111°, die identisch sind mit dem Methylester des Schwefelhydroxydes, der weiter unten beschrieben wird.

Überraschend verläuft die Reaktion, wenn das Chlorid mit verdünntem Methylalkohol gekocht wird. Es bildet sich als Hauptprodukt neben Sulfinsäure und etwas Disulfid

p-Chlor-o-amidobenzolsulfosäure.



3 g p-Chlor-o-nitrophenylschwefelchlorid werden mit 30 ccm Methylalkohol und 10 ccm Wasser übergossen und 2 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht. Darauf wird heiss filtriert. Beim Erkalten kristallisiert aus der Lösung p-Chlor-o-amidobenzolsulfosäure in farblosen kleinen Nadeln aus. Im Rückstand ist neben Disulfid noch Sulfosäure enthalten. Diese wird durch Ausziehen mit Ammoniak und Fällen mit Salzsäure gewonnen.

Die p-Chlor-o-amidobenzolsulfosäure wird aus Wasser umkristallisiert. Sie bildet farblose feine Nädelchen, die über 250° verkohlen, ohne zu schmelzen. In allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist sie sehr schwer löslich. Löslich ist sie in heissem Wasser.

I. 0,1024 g gaben 0,0710 g AgCl.
II. 0,1104 g gaben 0,1229 g $BaSO_4$.

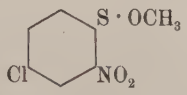
Berechnet für	Gefunden
$C_6H_6O_3SClN = 207{,}58$	
Cl = 17,08	17,15
S = 15,45	15,29

Die methylalkoholische Lauge wird eingedampft. Der Rückstand löst sich in Ammoniak, und auf Zusatz von konz. Salzsäure fällt Sulfinsäure aus.

Einwirkung von Natriumalkylaten und Natriumphenolat auf das p-Chlor-o-nitrophenylschwefelchlorid.

Man erhält mit Natriumalkylaten und Natriumphenolat leicht aus dem Chlorid die entsprechenden Ester des Schwefelhydroxydes. Aus diesen kann das Chlorid wieder zurückgebildet werden.

p-Chlor-o-nitrophenyloxmethylsulfid.
(p-Chlor-o-nitrophenylsulfensäuremethylester).



4 g Schwefelchlorid werden in der zehnfachen Menge Benzol gelöst. Dann wird unter Schütteln allmählich 1 g fein gepulvertes Natriummethylat zugegeben und weiter $^1/_2$ Stunde geschüttelt. Kochsalz und etwas Disulfid scheiden sich aus. Von diesen Produkten wird abfiltriert und die Benzollösung abgedunstet. Es bleibt eine orangegelbe kristalline Masse zurück, die aus Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert wird.

Der Methylester kristallisiert in goldglänzenden Schuppen vom Schmelzpunkt 111—112°. Er ist leicht löslich in Aether, Benzol, Eisessig, etwas schwerer in Alkohol, Methylalkohol und Benzin.

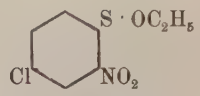
0,1233 g gaben 0,0814 g AgCl und 0,1326 g $BaSO_4$

Berechnet für	Gefunden
$C_7H_6O_3SClN = 219{,}59$	
Cl = 16,15	16,33
S = 14,61	14,77

Wird der Methylester in Aether gelöst und mit verdünntem Alkali geschüttelt, so tritt vorübergehend Blaufärbung der wässrigen Schicht ein. Die alkoholische Lösung wird durch Alkali tief grün gefärbt, beim Erwärmen geht die Farbe in braun über. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° wird das Chlorid zurückerhalten. Oxydiert man den Ester in Eisessiglösung mit Wasserstoffsuperoxyd, so entsteht Sulfinsäure und nicht der zu erwartende Methylester der Sulfinsäure.

p-Chlor-o-nitrophenyloxäthylsulfid.

(p-Chlor-o-nitrophenylsulfensäureäthylester)



5 g Schwefelchlorid werden in 75 ccm abs. Alkohol gelöst und allmählich unter Umschütteln mit 2,5 g Natriumäthylat versetzt. Die Lösung färbt sich dunkelbraun und es scheidet sich Kochsalz und etwas Disulfid aus. Von diesem wird abfiltriert und das Filtrat mit Wasser versetzt. Der Aethylester fällt in grüngelben Flocken aus, die bald gelb werden. Diese werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert.

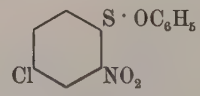
Der Aethylester bildet zu Büscheln vereinigte, glänzende gelbe Nadeln, die bei 72—74° schmelzen. Er ist leicht löslich in Benzol, Aether, Chloroform, schwer in Alkohol, Benzin und Eisessig.

0,0947 g gaben 0,0580 g AgCl und 0,0954 g $BaSO_4$.

Berechnet für	Gefunden
$C_8H_8O_3SClN = 233{,}60$	
Cl = 15,18	15,15
S = 13,73	13,84

p-Chlor-o.nitrophenyloxphenylsulfid.

(p.Chlor-o.nitrophenylsulfensäurephenylester).



5 g Schwefelchlorid werden in der zehnfachen Menge Aether gelöst, dann unter Umschütteln allmählich 3 g fein gepulvertes Natriumphenolat zugegeben. Darauf schüttelt man noch kurze Zeit und lässt eine Stunde stehen. Die ätherische

Lösung wird dann vom entstandenen Disulfid, Kochsalz und von unverändertem Natriumphenolat abfiltriert und abgedunstet. Es bleibt eine gelbe kristalline Masse zurück, die aus Benzin umkristallisiert wird.

Der Phenylester kristallisiert in warzenförmig angeordneten derben Nadeln. Schmelzpunkt 75°. Er löst sich leicht in Aether, Chloroform, Benzol, etwas schwerer in Benzin, Alkohol, Eisessig, Petroläther.

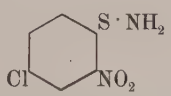
0,2037 g gaben 0,1050 g AgCl und 0,1668 g $BaSO_4$.

Berechnet für	Gefunden
$C_{12}H_8O_3SClN = 281,60$	
Cl = 12,59	12,75
S = 11,39	11,25

Der Phenylester ist unbeständig. An der Luft wird er flüssig und riecht dann stark nach Phenol.

Einwirkung von Ammoniak auf das p.Chlor-o.nitrophenylschwefelchlorid.

p.Chlor-o.nitrophenylschwefelamid.



Man löst 5 g Schwefelchlorid in 50 ccm Chloroform und leitet in diese Lösung trockenes Ammoniak ein, bis Geruch nach überschüssigem Ammoniak auftritt. Es scheiden sich neben Salmiak gelbe Flocken des Amids ab. Es wird filtriert und der Rückstand zur Trennung des schon ausgeschiedenen Amids vom Salmiak mit Chloroform geschüttelt. Diese Lösung wird zu dem ersten Filtrate zugegeben und das Chloroform abgedunstet. Das zurückbleibende p.Chlor-o.nitrophenylschwefelamid wird aus Benzol-Benzin umkristallisiert, und man erhält es in buschelförmig angeordneten glänzenden gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 125—127°.

Es ist leicht löslich in Chloroform, Aether, Benzol, schwer in Petroläther und Benzin.

0,1343 g gaben 0,0950 g AgCl und 0,1559 g $BaSO_4$.

Berechnet für	Gefunden
$C_8H_5O_2SClN_2 = 204{,}59$	
Cl = 17,33	17,50
S = 15,68	15,94

Dieses organische Schwefelamid zeigt die Eigenschaften eines primären aromatischen Amins. Es reagiert z. B. mit Benzaldehyd unter Wasserabspaltung und Bildung einer Schiffschen Base.

Durch Einwirkung von conc. Salzsäure wird aus dem Amid das Chlorid zurückgebildet.

Beim Kochen mit verdünntem Eisessig entsteht durch Ammoniakabspaltung das weiter unten beschriebene Imid.

Einwirkung von Benzaldehyd.

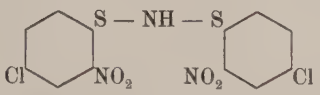
Verbindung $\begin{matrix} NO_2 \\ Cl \end{matrix} > C_6H_3 - S - N = CHC_6H_5$.

Man löst 1 g Amid in 21 ccm Alkohol, gibt 0,8 g Benzaldehyd hinzu und kocht kurze Zeit. Beim Erkalten kristallisieren orangegelbe lange, seidenglänzende Nadeln aus, welche sehr leicht löslich sind in Benzol und Chloroform, schwer in Aether, Eisessig, Petroläther, Benzin und Alkohol. Schmelzpunkt 161°. Zur Analyse wurde aus Benzol-Petroläther umkristallisiert.

0,1264 g gaben 0,1022 g $BaSO_4$.

Berechnet für	Gefunden
$C_{13}H_9O_2SCN_2 = 292{,}62$	
S = 10,96	11,11

pp'Dichlor- o.o'dinitrodiphenylschwefelimid.



1 g p. Chlor - o. nitrophenylschwefelamid wird mit 10 Teilen Wasser und 10 Teilen Eisessig gekocht. Es entsteht ein gelbes Pulver, das abfiltriert und aus viel Eisessig umkristallisiert wird. Man erhält so das pp'. Dichlor-oo'dinitrodiphenylschwefelimid in feinen hellgelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 210°. In andern gebräuchlichen Lösungsmitteln löst es sich kaum.

Das Imid entsteht auch direkt aus dem Schwefelchlorid durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak:

Man schüttelt 3 g fein gepulvertes Chlorid ungefähr 20 Minuten lang mit 10 ccm 10 %igem Ammoniak. Darauf filtriert man ab. Da sich neben dem Imid auch Amid gebildet hat, zieht man letzteres aus dem Rückstand mit Chloroform aus und kristallisiert das zurückbleibende Imid aus viel Eisessig um.

0,1300 g gaben 0,0942 g AgCl und 0,1554 g $BaSO_4$.

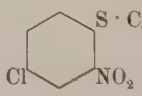
Berechnet für	Gefunden
$C_{12}H_7O_4S_2Cl_2N_3 = 392{,}14$	
Cl = 18,08	17,93
S = 16,35	16,42

Einwirkung von Phenolen auf das p. Chlor - o. nitrophenylschwefelchlorid.

Zu diesen Versuchen wurde Phenol, α und β Naphtol verwandt. Mit α und β Naphtol reagiert das Chlorid langsam in der Kälte, mit Phenol nur beim Zusammenschmelzen. Das Chlorid greift bei diesen Reaktionen direkt in den aromatischen Kern ein, verhält sich also wie ein Diazoniumchlorid. Die OH-Gruppe der Phenole bleibt infolge-

dessen erhalten und der saure Phenolcharakter den entstehenden Verbindungen bewahrt. Mit Alkali geben sie daher Salze.

p.Chlor-o.nitro-p'oxydiphenylsulfid.



4 g Chlorid werden mit 2 g Phenol im Oelbade zusammen geschmolzen. Bei 110° tritt Gasentwicklung ein. Diese Temperatur wird eingehalten, bis keine Salzsäure mehr entwickelt wird. Die Schmelze wird nach dem Erkalten in Alkohol gelöst und das entstandene Produkt mit Wasser gefällt. Es scheidet sich als braune ölige Masse ab, die durch Anreiben mit Benzin fest wird. Aus Benzol-Benzin wird umkristallisiert.

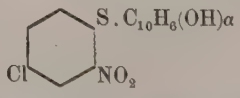
Das p.Chlor-o.nitro-p'oxydiphenylsulfid bildet gelbe Nädelchen, die bei 130° schmelzen. Es löst sich leicht in Aether, Alkohol, Eisessig, Benzol, schwer in Benzin.

Mit Alkali gibt es ein rotes, schwer lösliches Salz.

0,1230 g gaben 0,0634 g AgCl und 0,1042 g $BaSO_4$.

Berechnet für	Gefunden
$C_{12}H_8O_3SClN = 281,60$	
Cl = 12,60	12,75
S = 11,39	11,63

p.Chlor-o.nitrophenyl-α-naphtolsulfid.



5 g Chlorid werden in 50 ccm Aether gelöst und 3,5 g α Naphtol hinzugegeben. Die Lösung färbt sich rot. Man lässt 24 Stunden stehen und dunstet danach den Aether ab.

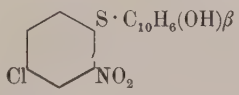
Der ölige Rückstand wird zur Kristallisation mit Eisessig angerieben und aus Eisessig umkristallisiert. Man erhält so kleine, hellgelbe, glänzende Tafeln vom Schmelzpunkt 154,5°. Diese sind ziemlich leicht löslich in Benzol und Aether, etwas schwerer in Methylalkohol, Alkohol und Benzin.

0,1962 g gaben 0,0828 g AgCl und 0,1420 g $BaSO_4$.

Berechnet für	Gefunden
$C_{16}H_{10}O_3SClN = 331,62$	
Cl = 10,62	10,46
S = 9,67	9,94

Mit Alkali bildet das p.Chlor-o.nitrophenyl-αnaphtolsulfid ein braunes Salz.

p.Chlor-o.nitriphenyl-βnaphtolsulfid.



5 g Chlorid und 3,5 g β Naphtol werden in 50 ccm Aether gelöst und 24 Stunden stehen gelassen. Danach wird der Aether abgedunstet und der Rückstand aus Eisessig umkristallisiert.

Das p.Chlor-o.nitrophenyl-βnaphtolsulfid wird in orangegelben Nadeln erhalten. Schmelzpunkt 185°. Es ist leicht löslich in Aether und Benzol, schwerer in Alkohol und Eisessig, kaum in Benzin.

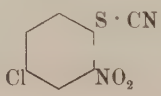
0,1271 g gaben 0,0552 g AgCl und 0,0912 g $BaSO_4$.

Berechnet für	Gefunden
$C_{16}H_{10}O_3SClN = 331,62$	
Cl = 10,62	10,74
S = 9,67	9,85

In Alkali löst sich der Körper mit brauner Farbe auf.

Einwirkung von Cyankalium auf das Schwefelchlorid.

p.Chlor-o.nitrophenylrhodanat.



5 g Schwefelchlorid werden in 40 ccm Eisessig gelöst. und zu dieser Lösung allmählich 5 g fein gepulvertes Cyankalium zugesetzt. Man kocht darauf kurz auf, lässt abkühlen und verdünnt mit Wasser. Dann wird abfiltriert, das Produkt mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Eisessig umkristallisiert: das Rhodanat fällt in blassgelben feinen glänzenden Nadeln aus. Schmelzpunkt 116—117°.

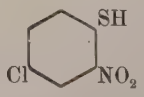
Es löst sich leicht in Aether, Chloroform, Benzol, schwerer in Eisessig, sehr schwer in Alkohol und Benzin.

0,1831 g gaben 0,2042 g $BaSO_4$.

Berechnet für	Gefunden
$C_7H_3O_2SClN_2 = 214{,}47$	
S = 14,95	14,97

Verwandte Verbindungen des p. Chlor-o.nitrophenylschwefelchlorids.

p.Chlor-o.nitrophenylmerkaptan.



5 g Disulfid werden mit 2,5 g Traubenzucker in 25 ccm Alkohol suspendiert und auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Nach und nach wird eine Lösung von 2,1 g Natriumhydroxyd in 10 ccm Wasser zugesetzt und weiter auf dem Wasserbade erwärmt, bis Lösung eingetreten ist. Die Lösung ist braunrot gefärbt. Sie wird filtriert und mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Das Merkaptan fällt als

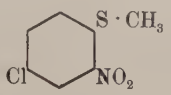
flockiger Niederschlag aus. Es wird abgesaugt und auf Ton getrocknet. Aus Benzin umkristallisiert bildet das Merkaptan gelbbraune verästelte Nadeln vom Schmelzpunkt 119°.

In Alkali löst es sich mit brauner Farbe auf.

0,1369 g gaben 0,1042 g AgCl und 0,1689 g $BaSO_4$.

Berechnet für	Gefunden
$C_8H_4O_2SClN = 189,57$	
Cl = 18,71	18,83
S = 16,91	16,95

p.Chlor-o.nitrophenylmethylsulfid.



Die Darstellung geschah nach der Methode von Claas.[1])

5 g Disulfid und 2,5 g Traubenzucker werden mit 25 ccm Alkohol auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Allmählich wird eine Lösung von 2,1 g Natriumhydroxyd in 10 ccm Wasser zugesetzt und weiter auf dem Wasserbade erwärmt, bis Lösung eingetreten ist. Die Lösung ist braun gefärbt. Sie wird filtriert, mit der fünffachen Menge Wasser verdünnt und nach Zugabe von etwas Natronlauge mit 5 ccm Methylsulfat geschüttelt. Das p.Chlor-o.nitrophenylmethylsulfid fällt sehr bald in fein verteiltem gelbem Niederschlag aus. Dieser wird abfiltriert und auf Ton getrocknet.

Aus Methylalkohol umkristallisiert erhält man goldgelbe, glänzende Nadeln. Schmelzpunkt 129—131°. Diese lösen sich in heissem Alkohol, Methylalkohol, Benzol, Benzin, Eisessig, leichter in Chloroform, kaum in Aether.

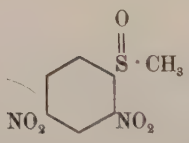
---

1) B. 45 2424.

0,1156 g gaben 0,0815 g AgCl und 0,1333 g $BaSO_4$.

Berechnet für	Gefunden
$C_7H_6O_3SClN = 203{,}58$	
$Cl = 17{,}42$	17,44
$S = 15{,}75$	15,84

p.Chlor-o.nitrophenylmethylsulfoxyd.



Diese mit dem oben beschriebenen Methylester des Hydrooxydes isomere Verbindung kann sowohl mit Hilfe von Salpetersäure als auch mit Wasserstoffsuperoxyd dargestellt werden.

1 g p.Chlor-o.nitrophenylmethylsulfid wird mit 5 ccm Salpetersäure (1,15) aufgekocht. Dann wird unter Kochen solange Salpetersäure (1,4) tropfenweise zugesetzt, bis keine braunen Dämpfe mehr auftreten. Beim Erkalten scheidet sich das entstandene Produkt teilweise ab. Mit Wasser wird es vollständig ia schwefelgelben Kristallen ausgefällt.

Oder 1 g p.Chlor-o.nitrophenylmethylsulfid wird in 20 ccm Eisessig auf dem Wasserbade gelöst und nach Zugabe von 2 ccm Perhydrol weiter kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird die Lösung abgedunstet. Der Rückstand ist kristallin.

Zum Umkristallisieren sind Methylalkohol und Benzin geeignet. Aus Methylalkohol erhält man das p.Chlor-o.nitrophenylmethylsulfoxyd in glänzenden gelben Tafeln, aus Benzin in glänzenden Nadeln. Schmelzpunkt 134°.

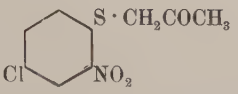
Es löst sich kalt in Eisessig, in Alkohol löst es sich nicht.

0,1558 g gaben 0,1014 g AgCl und 0,1686 g $BaSO_4$.

Berechnet für	Gefunden
$C_7H_6O_3SClN = 219{,}58$	
Cl = 16,15	16,10
S = 14,61	14,87

Einwirkung von Ketonen auf das p. Chlor-o. nitrophenylschwefelchlorid.

p. Chlor-o. nitrophenylsulfid-aceton.



5 g Schwefelchlorid werden in einem Erlenmeyer mit 20 ccm Aceton übergossen und auf dem Wasserbade bis zur Lösung erwärmt. Es tritt Salzsäureentwicklung ein. Beim Stehen scheidet sich ein Teil der entstandenen Verbindung in hellgelben Schuppen ab. Diese werden abgesaugt, das Filtrat fast bis zur Trockne abgedunstet und der Rückstand auf Thon abgepresst.

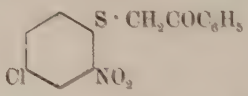
Das p. Chlor-o. nitrophenylsulfid-aceton kristallisiert aus Benzol in hellgelben, rhombischen glänzenden Blättchen, die bei 116,5° schmelzen. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt findet Aufsieden statt.

Der Körper ist leicht löslich in Aceton. Heiss löst er sich in Eisessig, Benzol, Benzin, Alkohol. In Aether ist er unlöslich.

0,1296 g gaben 0,0752 g AgCl und 0,1250 g $BaSO_4$.

Berechnet für	Gefunden
$C_9H_8O_3SClN = 245{,}60$	
Cl = 14,44	14,36
S = 13,06	13,25

p.Chlor-o.nitrophenylsulfid-acetophenon.



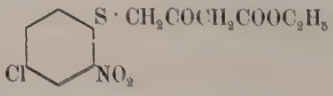
10 g Schwefelchlorid werden mit 20 ccm Acetophenon übergossen und auf dem Wasserbade erwärmt. Es tritt Lösung und Salzsäureentwicklung ein. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einer festen Kristallmasse. Diese wird mit Alkohol angerührt, abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet. Das so gewonnene Produkt bildet ein schwefelgelbes Pulver. Es kann direkt weiter verarbeitet werden.

Aus Eisessig kristallisiert der Körper in hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 155°. Er ist sehr schwer löslich in Aether und Benzin, schwer in Alkohol, etwas leichter in Eisessig und Benzol.

0,1090 g gaben 0,0514 g AgCl und 0,0847 g $BaSO_4$.

Berechnet für	Gefunden
$C_{14}H_{10}O_3SClN = 307{,}62$	
Cl = 11,53	11,66
S = 10,47	10,67

p.Chlor-o.nitrophenylsulfid-acetessigester.



Zu 10 g Schwefelchlorid werden in einem Erlenmeyer 20 ccm Acetessigester zugegeben. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade tritt Lösung ein, und es entweicht Salzsäure. Beim Erkalten scheidet sich der p.Chlor-o.nitrophenylsulfid-acetessigester in glänzenden prismatischen derben Kristallen aus. Diese werden abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet. Sie lösen

sich sehr schwer in Alkohol, Benzin, Benzol, Aether, etwas leichter in Eisessig.

Man kristallisiert aus Eisessig um, und erhält die Verbindung in hellgelben, glänzenden Tafeln vom Schmelzpunkt 132°.

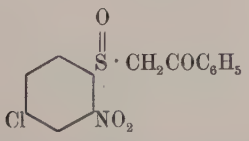
0,1389 g gaben 0,0622 g AgCl und 0,1011 g $BaSO_4$.

Berechnet für	Gefunden
$C_{12}H_{12}O_5SClN = 317,64$	
Cl = 11,16	11.08
S = 10,10	9,99

In Alkali löst sich der p.Chlor-o.nitrophenylsulfid-acetessigester langsam, bei Gegenwart von Alkohol schneller mit tiefroter Farbe, Auf Zusatz von Säure erhält man die unveränderte Verbindung als einen zuerst öligen, bald erstarrenden gelben kristallinen Niederschlag vom Schmelzpunkt 132° zurück.

Die vorhandene Carbäthoxygruppe ist sehr schwer abzuspalten. Wird die Verbindung längere Zeit mit Alkohol und Alkali gekocht, so entsteht auf Zusatz von Säure ein brauner Niederschlag, der sich nicht mehr in Alkali löst.

Sulfoxyd des p.Chlor-o.nitrophenylsulfid-acetophenon.



1 g p.Chlor-o.nitrophenylsulfid-acetophenon wird mit 10 ccm Eisessig und 1 ccm Perhydrol auf dem Wasserbade erwärmt, bis Lösung eingetreten ist. Die Lösung färbt sich braunrot. Beim Erkalten scheidet sich nur wenig von dem entstandenen Produkt aus. Es wird erst durch Wasser in hellgelben leichten Flocken ausgefällt, dann abgesaugt, mit

Wasser gewaschen, auf Ton getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert.

Das Sulfoxyd bildet glänzende hellgelbe leichte Nadeln vom Schmelzpunkt 144°.

Es löst sich leicht in Eisessig, schwerer in Alkohol und Methylalkol, sehr schwer in Benzin und Aether.

0,1670 g gaben 0,0750 g AgCl und 0,1236 g $BaSO_4$.

Berechnet für	Gefunden
$C_{14}H_{10}O_4SClN = 323,62$	
Cl = 10,96	11,11
S = 9,91	10,17

In gleicher Weise geht die Oxydation in der Kälte vor sich.

1 g p.Chlor-o.nitrophenylsulfid-acetophenon wird mit 10 ccm Eisessig und 1 ccm Perhydrol kalt hingestellt. Die Reaktion ist nach einem Tage beendet. Das körnige Produkt geht über in feine Nadeln. Diese werden abgesaugt und das Filtrat mit Wasser vollständig ausgefällt. Das Ganze wird aus Alkohol umkristallisiert und besitzt den Schmelzpunkt 144°.

Versuche, mit starken Oxydationsmitteln das Sulfon zu bekommen, schlugen fehl. Auch durch Kochen mit Perhydrol wurde das eben beschriebene Sulfoxyd erhalten, ebenso durch Einwirkung von Chromsäure:

Gibt man zu der heissen Eisessiglösung des Acetophenonsulfids tropfenweise eine konzentrierte Lösung von Chromsäure, so erfolgt bei jedem Tropfen lebhafte Reaktion. Nach beendigter Oxydation wird mit Wasser ausgefällt. Es scheidet sich beim Stehen ein etwas klebendes und an der Glaswand haftendes bräunliches Produkt aus. Von diesem wird die Lösung abgegossen und der klebrige Rückstand mit Methylalkohol übergossen, wodurch er kristallinisch wird. Dann wird er abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält wieder feine Nädelchen vom Schmelzpunkt 144°.

Aus Jodwasserstoff wird durch das Sulfoxyd des p.Chlor-o.nitrophenysulfidacetophenon Jod in Freiheit gesetzt.

Mit Bromwasserstoff-Eisessig erfolgt keine glatte Reaktion. Beim Kochen wird Auftreten von freiem Brom nicht beobachtet. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen gelbeu Kristalle hintern bei 160° und sind bei 170° geschmolzen. Sie wurden nicht näher untersucht.

Eine überraschende Reaktion tritt bei der Oxydation des p.Chlor-o.nitrophenylsulfid-acetophenon mit Salpetersäure ein:

2 g der Verbindung werden in 20 ccm Eisessig heiss gelöst. Dann wird ohne weiter zu erwärmen 1 ccm Salpetersäure (1,4) mit 1 ccm Eisessig verdünnt tropfenweise zugegeben. Reaktion tritt von selbst ein und braune Dämpfe entwickeln sich. Dann wird noch ganz kurz aufgekocht. Beim Abkühlen kristallisieren aus der Eisessiglösung gelbe glänzende Nadeln aus. Diese sind sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.

Sie werden aus Eisessig umkristallisiert, und man erhält dann gelbe glänzende Tafeln. Schmelzpunkt 213°. Die Ausbeute beträgt 0,16 g.

Die Analyse ergab nicht das erwartete Sulfon, sondern das im Anfang beschriebene Disulfid.

0,1370 g gaben 0,1054 g AgCl und 0,1688 g $BaSO_4$.

Berechnet für Disulfid	Gefnnden
Cl = 18,81	19,03
S = 17,01	16,93

Der Mischschmelzpunkt mit dem Disulfid lag bei 213°.

Zur sicheren Identifizierung mit dem Disulfid wurde der Körper, wie vorher bei der Darstellung des Merkaptans beschrieben, mit Traubenzucker in Alkohol suspendiert und mit etwas Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt. Es trat Lösung ein mit braunroter Farbe. Auf Zusatz von Salzsäure

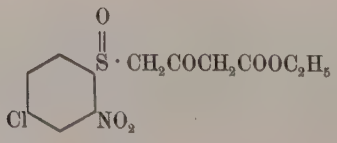
erfolgte ein gelber flockiger Niederschlag, der nach dem Absaugen und Trocknen aus Benzin umkristallisiert wurde. Ein kleiner Teil Verunreinigung blieb in Benzin ungelöst. Aus der Benzinlösung kristallisierten braungelbe Nadeln aus vom Schmelzpunkt 119°, die in der Tat identisch waren mit dem früher aus dem Disulfid dargestellten Merkaptan.

Die von dem Disulfid abfiltrierte Eisessiglösung wird mit Wasser versetzt: Die Lösung wird trübe, und es scheidet sich eine braune klebende Masse ab. Diese wird aus Eisessig umkristallisiert und bildet braungelbe Nädelchen, die bei 195° schmelzen. Dieses Nebenprodukt wurde nicht näher untersucht. Die Lauge besitzt einen starken Geruch nach Bittermandelöl.

Verhalten bei der Reduktion.

In Zinnchlorürlösung in Eisessig löst sich das Sulfoxyd des p.Chlor-o.nitrophenylsulfidacetophenon mit orangeroter Farbe auf. Diese Lösung wird kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Abkühlen fällt ein orangerotes Zinndoppelsalz aus. Dieses wird abgesaugt und getrocknet. Mit Alkali und Aether geschüttelt geht dasselbe in Lösung. Der Rückstand der ätherischen Lösung wird aus Methylalkohol umkristallisiert und schmilzt bei 64°. Diese Verbindung ist dieselbe, wie sie bei der Reduktion der nicht oxydierten Acetophenonverbindung entsteht. (s. weiter unten Chlorbenzophenylparathiazin).

Sulfoxyd des p.Chlor-o.nitrophenylsulfidacetessigester.



1 g p.Chlor-o.nitrophenylsulfid-acetessigester wird mit 10 ccm Eisessig und 1 ccm Perhydrol auf dem Wasserbade erwärmt. Nach 20 Minuten hat sich der Körper mit brauner Farbe gelöst. Beim Stehen kristallisiert nichts aus. Auf Zusatz von Wasser fällt ein sehr fein verteilter Niederschlag aus. Dieser ballt sich beim Schütteln zusammen und setzt sich beim Stehen in Flocken ab. Diese werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute beträgt 0,8 g.

Aus Alkohol umkristallisiert bildet der p.Chlor-o.-nitrophenyl-thionylacetessigester schwach gelb gefärbte derbe Tafeln vom Schmelzpunkt 111°. Zur Aualyse wurde bei 60° im Vakuum getrocknet, da bei längerem Erhitzen auf 100° Zersetzung unter Schwarzfärbung eintritt.

Die Verbindung löst sich leicht in Eisessig und Benzol, schwerer in Alkohol und Methylalkohol, noch schwerer in Benzin und ist unlöslich in Aether.

0,2206 g gaben 0,0956 g AgCl und 0,1582 g $BaSO_4$.

Berechnet für	Gefunden
$C_{12}H_{14}O_6SClN = 333,64$	
Cl = 10,63	10,72
S = 9,61	9,85

Das Sulfoxyd des p.Chlor-o.nitrophenylsulfid-acetessigester entsteht auch in Eisessiglösung mit Perhydrol in der Kälte. Dabei tritt langsam Lösung ein. Auch wird es sowohl durch gelindes Erwärmen mit 3%igem Wasserstoffsuperoxyd als durch Kochen mit Perhydrol erhalten. Das Sulfon konnte auch bei dieser Verbindung nicht dargestellt werden.

Die Verbindung macht aus Jodwasserstoff Jod frei.

Mit Bromwasserstoff-Eisessig gekocht entweicht kein Brom. Die dabei entstehende Verbindnng wird durch Wasser ausgefällt und schmilzt bei 164° unter Schwarzfärbung. Sie wurde nicht näher untersucht.

Es tritt also hier ebenso wie bei der entsprechenden Acetophenonverbindung mit Bromwasserstoff keine glatte Reaktion ein.

Salpetersäure (1,4) wirkt in derselben Weise auf den Phenylsulfidacetessigester wie auf das Phenylsulfidacetophenon. 2 g Substanz werden in 20 ccm Eisessig heiss gelöst und zu der heissen Lösung ohne weiter zu erwärmen tropfenweise 1 ccm Salpetersäure (1,4) mit 1 ccm Eisessig verdünnt zugegeben. Die Reaktion kommt von selbst in Gang. Dann wird kurz aufgekocht, wobei braune Dämpfe entstehen, und dann stehen gelassen. Beim Erkalten kristallisieren glänzende gelbe Blättchen aus. Zu der Lösung wird tropfenweise Wasser zugegeben, bis die Trübung nicht mehr sofort verschwindet.

Es fällt beim Stehen noch mehr von dem entstandenen Produkt aus. Dieses wird abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert. Schmelzpunkt 211—212°. Mischschmelzpunkt mit dem Disulfid 212°. Um diese Verbindung bestimmt als Disulfid zu charakterisieren, wurde sie ebenfalls wie vorher mit Traubenzucker zum Merkaptan reduziert.

Das Eisessig-Filtrat vom Disulfid wurde mit Wasser vollständig ausgefällt. Es schied sich ein Nebenprodukt in gelben Flocken aus, das nicht näher untersucht wurde.

Verhalten bei der Reduktion.

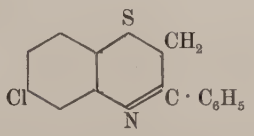
Der Körper wird bei gelinder Wärme durch Zinnchlorür reduziert zu Chlorbenzoparathiazinessigester, der weiter unten zu beschreiben ist. Das Sulfoxyd löst sich in Zinnchlorürlösung in Eisessig beim Erwärmen auf dem Wasserbade auf, und beim Erkalten kristallisiert ein fast farbloses Zinndoppelsalz aus, das abfiltriert und getrocknet wird. In Alkohol löst sich dieses beim Kochen auf und aus

der alkoholischen Lösung kristallisieren ziegelrote Kristalle aus. Smp. 178° (vergl. weiter unten).

Ueberführung des Acetophenon- und Acetessigestersulfids in Thiazinderidate.

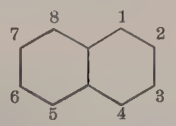
Wie in der Einleitung auseinandergesetzt, werden bei der Reduktion der Sulfide unter Bildung eines sechsgliedrigen Ringes Thiazinderidate erhalten.

6 Chlorbenzo- 3 phenyl-p-thiazin[1])



10 g p. Chlor-o-nitrophenylsulfid-acetophenon werden in 100 ccm heissem Eisessig gelöst. Dann wird allmählich ohne weiter zu erwärmen Zinnchlorürlösung in Eisessig[2]) zugefügt. Das Zinnchlorür wird rasch verbraucht. Man gibt es solange zu, bis ein Ueberschuss in einer Probe mit Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden kann. Von der beschriebenen Zinnchlorürlösung werden etwa 100 ccm gebraucht. Ist ein Ueberschuss von Zinnchlorür vorhanden, so fällt das Zinndoppelsalz in orangeroten Nadeln aus. Zum Schluss wird noch

1) Die Ziffern sind nach folgendem Schema gewählt:



2) Die Zinnchlorürlösung wird wie folgt hergestellt: 1 Teil fein gepulvertes kristallisiertes Zinnchlorür wird in 2 Teilen Eisessig suspendiert und in die Lösung Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Das Zinnchlorür geht zum grössten Teil in Lösung, vom ungelösten wird abgegossen.

kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und noch einmal auf überschüssiges Zinnchlorür geprüft. Nach dem Erkalten wird das Zinndoppelsalz abgesaugt, mit Eisessig ausgewaschen und getrocknet. Die Ausbeute beträgt 12 g.

Mit Wasser tritt hydrolytische Spaltung des Zinndoppelsalzes ein. In der Kälte geht diese langsam, beim Kochen rasch. Das Zinnhydroxyd scheidet sich dabei in hellen Flocken ab, gemischt mit der geschmolzenen Base, die hellgelb gefärbt ist. Das Filtrat zeigt stark saure Reaktion.

Alkohol zersetzt das Zinndoppelsalz in der Kälte sehr langsam, schneller beim Kochen. In viel siedendem Alkohol löst sich das Salz und beim Erkalten kristallisiert nicht die Base, sondern ein verändertes Produkt vom Schmelzpunkt 241° aus. (Vergl. weiter unten Umwandlungsprodukte des Chlorbenzophenylthiazins).

In Methylalkohol ist das Zinndoppelsalz schwerer löslich als in Aethylalkohol. Auch hier tritt Zersetzung ein. Die Lösung färbt sich braungelb. Beim Erkalten scheidet sich ebenfalls die veränderte Base in gelben Kristallen aus.

In Eisessig ist das Salz sehr schwer löslich. Beim Kochen färbt sich die Lösung gelb, aber die orangerote Farbe des Zinndoppelsalzes bleibt.

Durch Schütteln mit verdünntem Alkali wird aus dem Zinndoppelsalz das freie Chlorbenzophenyl-p-thiazin abgespalten. Durch Erwärmen wird diese Zersetzung beschleunigt. Leitet man Schwefelwasserstoff in die angesäuerte alkalische Lösung des Zinndoppelsalzes, so fällt ein gelber flockiger Niederschlag von Zinnsulfid aus, ein Beweis, dass das Salz eine Zinnchloridverbindung ist. Die Analyse ergab, dass es sich aus 2 Mol. Chlorbenzophenylparathiazin + 1 Mol. $SnCl_4$ zusammensetzt, also die Formel $SnCl_4(C_{14}H_{10}SClNHCl)_2$ hat.

0,5310 g gaben 0,0901 g SnO_2.

Berechnet	Gefunden
Sn = 13,95	13,37 %

Um das Zinndoppelsalz in das Chlorbenzophenyl-parathiazin überzuführen, wird es mit 5 Teilen Aether und 10 Teilen $\frac{2}{1}$n Alkali geschüttelt, bis es ganz in Lösung gegangen ist. Die Aetherlösung färbt sich gelb; sie wird von der alkalischen Zinnlösung getrennt, und diese noch zweimal mit wenig Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wäscht man mit Wasser und trocknet sie kurze Zeit über Natriumsulfat. Der Aether wird abdestilliert. Das Chlorbenzophenyl-p-thiazin bleibt als gelbes Oel zurück, das nach dem Abkühlen beim Uebergiessen mit Methylalkohol zu einer hellgelben körnigen Masse erstarrt.

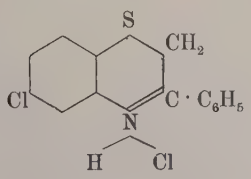
Dieser Körper löst sich sehr leicht in Aether und Chloroform, etwas schwerer in Eisessig, Methylalkohol und Benzol. Aus Methylalkohol kristallisiert er in blassgelben glänzenden Tafeln vom Schmelzpunkt 64°.

I. 0,1790 g gaben 0,0982 g AgCl und 0,1638 g $BaSO_4$
II. 0,2124 g gaben 0,5043 g CO_2 und 0,0772 g H_2O

Berechnet für		Gefunden
$C_{14}H_{10}SClN = 259,62$	I	II
Cl = 13,66	13,57	
S = 12,33	12,57	
C = 64,72		64,75
H = 3,85		4,06

Salze des Chlorbenzophenyl-p-thiazins.

Salzsaures Salz.



½ g Chlorbenzophenyl-p-thiazin wird in 10 ccm Aether gelöst und Salzsäure eingeleitet. Sofort scheidet sich ein

orangegelber Niederschlag aus, der zu erst etwas harzig ist, bald aber in ein fein kristallinisches Pulver übergeht. Dieses wird abfiltriert, mit Aether gewaschen und an der Luft getrocknet.

0,1608 g gaben 0,1571 g AgCl und 0,1298 g $BaSO_4$.

Berechnet für	Gefunden
$C_{14}H_{11}SCl_2N = 296{,}00$	
Cl = 23,96	24,17
S = 10,83	11,09

Das salzsaure Salz geht beim Schütteln mit Alkali und Aether ganz in Lösung. Aus der Aetherlösung erhält man nach dem Abdünsten die ursprüngliche Base vom Schmelzpunkt 64° zurück.

In kaltem Methylalkohol ist das salzsaure Salz kaum löslich. Beim Kochen tritt teilweise Lösung und Zersetzung ein. Ein gelbes schwer lösliches Produkt scheidet sich aus.

In viel Methylalkohol tritt beim Kochen vollständige Lösung ein. Beim Erkalten kristallisiert daraus ein Gemisch von braunem salzsaurem Salz und gelbem Zersetzungsprodukt. Wird dieses Gemisch wieder gekocht, so vollzieht sich die Umwandlung in das gelbe Produkt vollständig (vergl. unten Umwandlungsprodukte des Chlorbenzophenylparathiazins).

Wird 1 g der Base in 20 ccm Methylalkohol in der Wärme gelöst und nach dem Erkalten 5 ccm Salzsäure haltiger Methylalkohol zugegeben, so färbt sich die Lösung braun, und nach einiger Zeit kristallisiert salzsaures Salz in braunroten Kristallnadeln aus. Nach eintägigem Stehen in der Lösung werden diese Kristalle von der Oberfläche aus gelb. Die Zersetzung geht langsam weiter, aber nach 2 Tagen ist immer noch braunes salzsaures Salz vorhanden. Der Methylalkohol wird abgegossen und neuer Methylalkohol zugegeben. Die letzten braunen Kristalle bleiben aber erhalten. Von diesen wurde das gelbe Zersetzungsprodukt abgeschlemmt und aus Chloroform umkristallisiert. Temp. 241°.

Dieser Körper ist identisch mit dem durch Einwirkung von Perhydrol erhaltenen Oxydationsprodukt (s. weiter unten).

Die braunen Kristalle lösen sich beim Schütteln mit Alkali und Aether auf. Im Aetherrückstand ist das unveränderte Thiazin vom Schmelzpunkt 64° enthalten.

In Eisessig löst sich das salzsaure Salz mit brauner Farbe. Beim Erkalten fallen orangerote Kristalle aus.

Schwefelsaures Salz.

Conc. Schwefelsäure löst das Chlorbenzoparathiazin mit brauner Farbe. Nach Zugabe von Wasser fallen zuerst orangegelbe Nädelchen aus, die beim Stehen heller werden. Erwärmt man das Thiazin mit conc. Schwefelsäure, so färbt sich die Lösung intensiv rot. Nach Zusatz von Wasser fällt die veränderte Base als gelber, flockiger Niederschlag aus. Schmelzpunkt 230°.

Gibt man zu der methylalkoholischen Lösung der Base methylalkoholische Schwefelsäure, so fallen beim Stehen gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 206—207 aus.

Salpetersaures Salz.

Salpetersäure (1,4) bewirkt Braunfärbung der Base. Beim Kochen löst sie sich darin mit dunkler Farbe auf. Auf Zusatz von Wasser fällt ein hellgelber Niederschlag vom Schmelzpunkt 225—230 aus.

Gibt man zu der methylalkoholischen Lösung der Base mit Methylalkohol verdünnte Salpetersäure (1,4), so kristallisiert beim Stehen das salpetersaure Salz in orangegelben Nadeln aus, die bei längerem Stehen von der Oberfläche aus gelb werden und in diesem Zersetzungsprodukt die veränderte Base liefern.

Umwandlungsprodukte des Chlorbenzophenyl-p-thiazins.

Das Chlorbenzophenyl-p-thiazin verändert sich im Verlaufe von einigen Tagen beim Aufbewahren im ge-

schlossenen Röhrchen, schneller noch im Exikator über Schwefelsäure und in Lösungen. Die glänzenden, hellgelben Tafeln gehen in ein unscheinbares Pulver über. Der Schmelzpunkt steigt über 200°, und der Körper ist sehr schwer löslich geworden. Er lässt sich umkristallisieren aus Benzol-Benzin und schmilzt dann bei 202° unter Rotfärbung.

Unter dem Mikroskop lassen sich in diesem umkristallisierten Umwandlungsprodukt deutlich zwei verschiedene Formen unterscheiden: Man erkennt dunkle Kristalle ohne bestimmte Form und dazwischen durchsichtige Tafeln.

Das Umwandlungsprodukt lässt sich auch aus viel Chloroform umkristallisieren. Nach zweimaligem Umkristallisieren erhält man einheitliche farblose verfilzte Nadeln vom Schmelzpunks 178°. (Diesen Körper s. unten). Das zweite Produkt vom hohen Schmelzpunkt bleibt hierbei in Lösung, es lässt sich aber aus der Lauge nicht rein erhalten.

Auch beim Lösen des Thiazins in verschiedenen Lösungsmitteln tritt Aenderung ein, so in Aether, Chloroform, Eisessig und Methylalkohol mit Eisessig.

Um die Bedingungen für diese Umwandlungen klar zu legen, wurden folgende Versuche gemacht:

I. Das Chlorbenzophenylparathiazin wurde in Aether gelöst und

1. offen,
2. verschlossen,
3. im Dunkeln stehen gelassen.

In allen drei Fällen schied sich ein schweres lösliches Produkt aus. Der Schmelzpunkt desselben lag bei 178°. Die Lösung war rot gefärbt.

II. Die Base wurde in Chloroform gelöst und verschlossen stehen gelassen. Nach 1—2 Tagen schied sich ein schweres lösliches Produkt vom Schmelzpunkt 178° aus. Die Lösung war intensiv rot gefärbt.

III. Die Base wurde in Methylalkohol gelöst und

1. offen am Licht,

2. offen im Dunkeln stehen gelassen.

In beiden Fällen kristallisierten nach eintägigem Stehen dicke rhombische Tafeln aus. Schmelzpunkt 64°.

IV. Die Base wurde in Eisessig gelöst und

1. am Licht,

2. im Dunkeln stehen gelassen.

Es schied sich jedesmal sogleich schwer lösliches Produkt ab. Schmelzpunkt 231—235°.

V. Die Base wurde in Methylalkohol gelöst und etwas Eisessig zugesetzt. In ganz kurzer Zeit fiel ein schwer löslicher Körper aus.

Als Resultat ergaben diese Versuche, dass Licht keinen Einfluss auf die Umwandlung hat. Dagegen scheint eine Spur von Säure beschleunigend zu wirken. In Aether- und Chloroformlösung wird eine niedriger schmelzende Verbindung erhalten als in Eisessiglösung, was damit übereinstimmt, dass bei der unbeeinflussten Umwandlung zwei verschiedene Produkte entstehen.

Um zu erfahren, ob es sich bei dieser Umwandlung um Oxydation handelt, wurde folgender Versuch gemacht:

0,3 g Base wurden in der Wärme in 9 ccm Eisessig klar gelöst. Die Lösung wurde abgekühlt und Perhydrol zugegeben. Sofort erfolgte ein gelber Niederschlag. Schmelzpunkt 231—235°. Ausbeute 0,18 g. Dieses Oxydationsprodukt erwies sich identisch mit dem aus Eisessig auskristallisierenden Umwandlungsprodukt.

Untersucht wurde nun die Einwirkung von Methylalkohol + Eisessig, Eisessig und Aether bezw. Chloroform auf das Chlorbenzophenylparathiazin.

Einwirkung von Methylalkohol + Eisessig auf das Chlorbenzophenylparathiazin.

1 g der Base wird in 20 ccm Methylalkohol in gelinder Wärme gelöst. Dann wird 1 ccm Eisessig zugegeben und stehen gelassen. Am andern Tage hat sich ein schwer lös-

liches Produkt ausgeschieden. Dieses wird abgesaugt, und man erkennt deutlich ein Gemisch von grossen, hellen Kristallen und einem etwas dunkleren Kristallpulver. Der Schmelzpunkt der grossen Kristalle liegt bei 177—179°. Sie werden ausgelesen und aus Chloroform umkristallisiert. Man erhält so farblose verfilzte Blättchen vom Schmelzpunkt 177°. Zum zweiten Male aus Chloroform umkristallisiert liegt der Schmelzpunkt bei 178°.

Das dunklere Kristallpulver schmelzt bei 221°. Es wird in wenig Chloroform gelöst und vom Ungelösten abfiltriert. Die Lösung ist rot gefärbt. Aus derselben fallen schwach gefärbte feine Kristalle aus, die abgesaugt und mit wenig Chloroform nachgewaschen werden. Zum 2. Mal aus Chloroform umkristallisiert schmilzt das Produkt bei 241°.

Der in wenig Chloroform ungelöst gebliebene Rückstand wird nun in mehr Chloroform gelöst und man erhält daraus noch obige Verbindung vom Schmelzpunkt 178°.

In der methylalkoholischen Lauge ist noch unverändertes Thiazin enthalten. Dieses kann mit Wasser ausgefällt werden.

Es tritt also ein Gleichgewichtszustand ein zwischen unverändertem und verändertem Produkt.

Gibt man salzsäurehaltigen Methylalkohol zu der Lauge, so färbt sie sich braun, was auf der Bildung des salzsauren Salzes beruht.

Dunstet man die methylalkoholische Lauge ab, so erhält man im Rückstand das Umwandlungsprodukt vom Schmelzpunkt 178°.

Einwirkung von Eisessig auf das Chlorbenzophenyl-p-thiazin.

2 g Chlorbenzophenylparathiazin werden in gelinder Wärme in 20 ccm Eisessig gelöst. Es löst sich klar auf. Beim Stehen tritt sehr bald Trübung ein. Diese wird durch Schütteln beschleunigt und verstärkt. Darauf fällt ein gelbes schwer lösliches Kristallpulver aus. Durch Einleiten von

Sauerstoff wird die Ausfällung scheinbar beschleunigt. Dann wird noch etwas stehen gelassen und abfiltriert.

In das Filtrat wird wieder Sauerstoff eingeleitet. Nach kurzer Zeit hat sich noch eine beträchtliche Menge desselben Produktes abgeschieden. Es wird abfiltriert und zu dem ersten hinzugegeben. Ausbeute 1,1 g. Der Körper wird aus Chloroform umkristallisiert. Schmelzpunkt 241°.

Das Eisessig-Filtrat wird nun mit Wasser versetzt bis zur beginnenden Trübung und stehen gelassen. Es fällt ein gelbes Produkt aus. Dieses wird abfiltriert. Es löst sich ziemlich leicht in Eisessig. In Benzin ist es nur zum Teil löslich. Es wird mit Benzin ausgekocht und die Benzinlösung vom Ungelösten abfiltriert. Der Schmelzpunkt dieses Rückstandes liegt bei 205—207°. Er wird mit Eisessig ausgekocht und das zurückbleibende gelbe Pulver schmilzt bei 240°.

Bei der Aufarbeitung der Benzinlauge erhält man noch ganz geringe Mengen des bei 241° schmelzenden Produktes. Daneben etwas von dem zweiten, bei 178° schmelzenden Körpers und einige Nebenprodukte, die der geringen Ausbeute wegen nicht näher untersucht wurden.

Das Filtrat Eisessig-Wasser wird nun vollständig mit Wasser ausgefällt. Es setzt sich ein grün gefärbtes Pulver ab. Dies wird abfiltriert und mit Benzin ausgekocht. Der in Benzin unlösliche Rückstand wird in Chloroform gelöst. Es bleibt nur sehr wenig ungelöst. Aus der Chloroformlösung fällt kaum etwas aus. Sie wird darum wieder erwärmt, mit Tierkohle aufgekocht und filtriert. Beim Stehen fallen nun leichte Flocken aus. Die Chloroformlösung wird ganz abgedunstet, der Rückstand in sehr wenig Chloroform aufgenommen und auf Ton gegeben. Man erhält so glänzende, feine farblose Nädelchen vom Schmelzpunkt 217°. Dieses Produkt konnte der geringen Menge wegen nicht bestimmt werden. Die Benzinlösung enthält wieder in geringer Menge Nebenprodukte, wie schon vorher.

Aus der Eisessiglösung wird also hauptsächlich eine bei 241° schmelzende Verbindung gewonnen. Die in sehr geringer Menge entstehenden Nebenprodukte wurden nicht untersucht.

Einwirkung von Aether und Chloroform auf das Chlorbenzophenyl-p-thiazin.

1 g Chlorbenzophenylparathiazin wird in 20 ccm Aether gelöst und verschlossen stehen gelassen. Nach zwei Tagen haben sich gelbe Krusten abgesetzt. Die Lösung ist hell geblieben. Sie wird abgegossen, und der Rückstand erst mit wenig Aether, dann mit etwas Chloroform nachgewaschen. Diese Lösung wird dann abgedunstet und der Rückstand mit dem auskristallisierten Produkt aus Chloroform umkristallisiert. Die Chloroformlösung färbt sich rot. Die auskristallisierenden verfilzten Blättchen werden abgesaugt und mit Chloroform nachgewaschen. Schmelzpunkt 177°.

Die Chloroformlauge wird abgedunstet. Es bleibt ein klebriger, roter Rückstand. Dieser wird mit Aether kristallin. Schmelzpunkt 163° unter Rotfärbung.

Die davon abfiltrierte Aetherlauge wird wieder abgedunstet, es bleibt wieder eine rote ölige Masse zurück, die mit Aether angerührt wieder kristallinisch wird. Dieses Produkt ist dunkel gefärbt und verunreinigt. Schmelzpunkt 198—200°.

In Aetherlösung bildet sich also aus der bei 64° schmelzenden Base eine bei 178° schmelzende Verbindung und ein rotes klebriges Nebenprodukt.

Dieselbe Umwandlung geht ebenso in Chloroformlösung vor sich. Die Chloroformlösung färbt sich dabei intensiv rot infolge des roten Nebenproduktes, das in Chloroform leicht löslich ist. Beim Abdunsten bleibt dasselbe als rote ölige Masse zurück.

Alle beschriebenen Untersuchungen ergeben, dass die Umwandlung des Chlorbenzophenyl-p-thiazins derartig beeinflusst werden kann, dass in Eisessiglösung das bei 241°

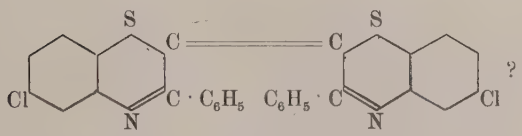
schmelzende, mit dem unten zu beschreibende Oxydationsprodukt identische, in Aether und Chloroformlösung ein bei 178° schmelzendes Produkt entsteht.

Die Analyse der bei 241° schmelzenden Verbindung ergab folgende Werte:

0,1441 g gaben 0,0813 g AgCl und 0,1279 g $BaSO_4$.
0,2376 g gaben 0,5574 g CO_2 und 0,0723 g H_2O.

Gefunden
Cl = 13,96
S = 12,20
C = 63,98
H = 3,40

Oxydationsprodukt des Chlorbenzophenylparathiazins.



Diese Verbindung, welche identisch ist mit dem aus Eisessiglösung erhaltenen Umwandlungsprodukt des Chlorbenzaphenylparathiazins, wird durch Oxydation mit Perhydrol erhalten:

2 g Chlorbenzophenylthiazin werden in 20 ccm Eisessig auf dem Wasserbade gelöst. Dann wird etwas abgekühlt und 2 ccm Perhydrol zugesetzt. Es fällt sofort ein gelber flockiger Niederschlag aus. Dieser wird abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und auf Ton getrocknet. Der Körper ist sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Leicht löst er sich nur in Benzol, etwas schwerer in Chloroform. Er wird zur

Analyse dreimal aus Chloroform umkristallisiert. Zum ersten Mal färbt sich die Chloroformlösung rot. Man erhält so blass gelb gefärbte Kristalltäfelchen vom Schmelzpunkt 241—242°.

Die Analysen sprechen für Wegnahme von Wasserstoff, obgleich immer zu wenig Kohlenstoff gefunden wurde. Es ist aber möglich, diesen Mangel auf die schwere Verbrennbarkeit der Substanz zurückzuführen.

I. 0,1200 g gaben 0,0678 g AgCl und 0,1075 g $BaSO_4$.
0,1132 g gaben 0,0634 g AgCl und 0,1063 g $BaSO_4$.
II. 0,1445 g gaben 0,3435 g CO_2 und 0,0476 g H_2O.
0,1888 g gaben 0,4416 g CO_2 und 0,0597 g H_2O.
III. 0,1627 g gaben 0,3775 g CO_2 (nasse Verbrennung).

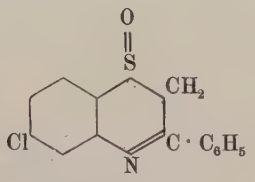
Berechnet für $C_{28}H_{16}S_2Cl_2N_2 = 515{,}20$		Gefunden	
		I	
Cl = 13,77		13,98	13,85
S = 12,45		12,31	12,90
	II		III
C = 65,22	64,83	63,79	63,28
H = 3,13	3,68	3,53	—

Die Verbindung besitzt basischen Charakter. Suspendiert man die Substanz in Methylalkohol und setzt conc. Salzsäure zu, so bildet sich beim Erwärmen ein rotes salzsaures Salz. In conc. Schwefelsäure löst sie sich mit roter Farbe auf.

Verhalten bei der Reduktion.

Verteilt man dieses Oxydationsprodukt in Eisessig und setzt Zinnchlorürlösung in Eisessig zu, so tritt orangerote Färbung desselben ein. Das Zinnchlorür wird nur sehr langsam verbraucht. Man erwärmt solange auf dem Wasserbade und setzt solange Zinnchlorürlösung zu, bis ein Ueberschuss vorhanden bleibt. Dann wird das orangerote Zinndoppelsalz abgesaugt, getrocknet und mit Alkali und Aether geschüttelt. Es geht in Lösung, der Rückstand der Aetherlösung wird aus Methylalkohol umkristallisiert und schmilzt bei 63—64°. Mischschmelzpunkt mit dem Chlorbenzophenyl-p-thiazin = 64°.

Sulfoxyd des Chlorbenzophenyl-p-thiazins.



Diese Verbindung kristallisiert aus der Aether- oder Chloroformlösung des Chlorbenzophenylparathiazins in gelben Krusten aus. Diese werden abgesaugt und mit Chloroform gewaschen. Dann werden sie aus Chloroform zweimal umkristallisiert und bilden fast farblose, verfilzte Blättchen vom Schmelzpunkt 178°. Die Chloroformlösung färbt sich rot infolge eines Nebenproduktes. Die verfilzten Blättchen werden dann noch aus Alkohol umkristallisiert. Aus diesem Lösungsmittel erhält man prismatische glänzende Kristalle, die bei 180—181° unter schwacher Gasentwicklung und Gelbfärbung schmelzen.

Das Sulfoxyd ist leicht löslich in Aether und Benzol, etwas schwerer in Eisessig und Alkohol, ziemlich schwer in Chloroform und unlöslich in Benzin.

I. 0,1233 g gaben 0,0647 g AgCl und 0,1070 g $BaSO_4$.
0,0984 g gaben 0,0517 g AgCl und 0,0840 g $BaSO_4$.

II. 0,1366 g gaben 0,3039 g CO_2 und 0,0450 g H_2O.
0,1414 g gaben 0,3146 g CO_2 (nasse Verbrennung).

Berechnet für $C_{14}H_{10}OSClN = 275,62$	Gefunden	
	I	
Cl = 12,87	12,98	13,00
S = 11,64	11,92	11,62
	II	
C = 60,95	60,68	60,80
H = 3,65	3,68	—

Schmilzt man den Körper vorsichtig im Reagenzrohr, so ist ebenfalls Gasentwicklung zu beobachten. Nach dem Er-

starren liegt der Schmelzpunkt tiefer. Wird die nach dem Schmelzen erstarrte Masse in Eisessig gelöst, so färbt sich die Lösung braun und ein schwerer lösliches Produkt vom Schmelzpunkt 240° scheidet sich aus. Dieses ist vielleicht identisch mit dem bei 241° schmelzenden Derivat. Der Körper löst sich in Eisessig in der Wärme mit heller Farbe auf. Beim Stehen wird die Lösung braun, das sich ausscheidende Produkt schmilzt bei 225—230°.

Setzt man Perhydrol zu der Eisessiglösung hinzu, so ist dieselbe Veränderung zu beobachten wie in Eisessig allein. Oxydation tritt nicht ein.

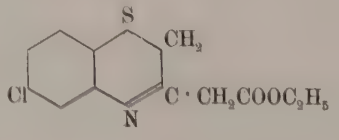
Aus Jodwasserstoff setzt der Körper Jod in Freiheit.

Die Verbindung bildet ein in gelben Prismen kristallisierendes salzsaures Salz. Dieses wird erhalten, wenn man zu der Chloroformlösung mit Salzsäure gesättigtes Chloroform zugibt. Das salzsaure Salz löst sich beim Schütteln mit Aether und Alkohol auf, und im Aetherrückstand erhält man das Sulfoxyd vom Schmelzpunkt 178° zurück.

In conc. Schwefelsäure löst sich das Sulfoxyd mit violetter Farbe auf.

Reduktion des Sulfoxyds: Gibt man zu der Substanz Zinnchlorürlösung in Eisessig und erwärmt gelinde, so geht sie mit gelbroter Farbe in Lösung. Beim Reiben kristallisiert ein orangerotes Zinndoppelsalz aus. Dieses wird abgesaugt und getrocknet. Es wird mit Alkali und Aether geschüttelt und geht in Lösung. Der Aether wird abgedunstet und es bleibt eine gelbe körnige Masse vom Schmelzpunkt 64° zurück. Diese wird aus Methylalkohol umkristallisiert und ist identisch mit dem Chlorbenzophenylthiazin.

6 Chlorbenzo-p-thiazin-3-essigester.



5 g p-Chlor-o-nitrophenylsulfid-acetessigester werden in 50 ccm Eisessig heiss gelöst. Man lässt etwas abkühlen und setzt ohne weiteres Erwärmen die erforderliche Menge Zinnchlorürlösung in Eisessig allmählich zu. Die Reduktion geht rasch. Zum Schluss wird kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und auf einen Ueberschuss von Zinnchlorür geprüft. Ist dieser vorhanden, so fällt das Zinndoppelsalz schon in der Wärme als schwach gelb gefärbter kristalliner Niederschlag aus. Nach dem Erkalten wird dieser abgesaugt, mit Eisessig ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Ausbeute 7 g.

Das Zinndoppelsalz wird sehr leicht zerzetzt. Mit Wasser tritt in der Kälte infolge hydrolytischer Spaltung eine tiefgelbe Färbung desselben ein. Beim Kochen entsteht das freie Thiazin mit orangegelber Farbe. Das Filtrat zeigt stark saure Reaktion. Leitet man Schwefelwasserstoff in dasselbe ein, so setzt sich ein brauner Niederschlag von Zinnsulfür ab. Dieses Zinndoppelsalz ist also eine Zinnchlorürverbindung.

Mit Eisessig gekocht löst sich ein kleiner Teil des Zinndoppelsalzes und färbt die Lösung gelb. In viel Eisessig löst es sich beim Kochen auf und kristallisiert wieder aus. Mit Alkohol tritt schon in der Kälte Zersetzung und tiefgelbe Färbung ein. Beim Kochen löst sich das Salz mit orangeroter Farbe auf, und beim Erkalten kristallisiert die freie Base in ziegelroten, glänzenden Tafeln aus, die durch Wasser nicht mehr verändert werden. Schmelzpunkt 177—178°.

Methylalkohol bewirkt ebenso Zersetzung wie Aethylalkohol.

Zur Ueberführung in den Chlorbenzothiazinessigester wird das Zinndoppelsalz mit verdünntem Alkali geschüttelt. Das Thiazin wird daraus als orangegelbes kristallinisches Pulver erhalten. Dieses wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält so die Verbindung in prächtig glänzenden, ziegelroten Tafeln vom Schmelspunkt 177—178°. Diese lösen sich in Aether, ziemlich schwer in Alkohol, Methylalkohol, Eisessig

und sind unlöslich in Benzin. Zur Analyse wird zur Beseitigung von Zinn 3 mal umkristallisiert.

I. 0,1820 g gaben 0,0969 g AgCl und 0,1567 g $BaSO_4$.
II. 0,2372 g gaben 0,4622 g CO_2 und 0,0986 g H_2O.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{12}H_{12}O_3SClN = 269{,}64$	I	II
Cl = 13,15	13,17	
S = 11,90	11,83	
C = 53,40		53,14
H = 4,48		4,65

Versuche, die in dieser Verbindung vorhandene Carbäthoxygruppe zu verseifen, führten nicht zu dem gewünschten Ziele.

1. Der Thiazinessigester wird in viel Alkohol gelöst und nach Zugabe von 2/1 n-Natronlauge kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Auf Zusatz von Salzsäure fällt ein fein verteilter Niederschlag aus, der beim Stehen flockig wird. Dieser ist in Alkali unlöslich.

2. Die Substanz wird mit verdünnter Natronlauge übergossen und nach Zugabe von wenig Alkohol gekocht. Es tritt keine Lösung ein. Erst nach Zugabe von mehr Alkohol wird sie gelöst. Es wird dann mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure ein fein verteilter Niederschlag ausgefällt, der beim Stehen flockig wird und in Alkali unlöslich ist.

3. Zu der alkoholischen Lösung werden ein paar Tropfen 33 %ige Kalilauge zugesetzt. Die Lösung färbt sich tiefrot. Dann wird bis zur Aufhellung der Lösung gekocht. Zugabe von Wasser verursacht eine kleine Trübung. Mit Salzsäure erfolgt ein gelber flockiger Niederschlag, der sich nicht mehr in Alkali löst.

Dieser Körper ist schwer umzukristallisieren. In Eisessig ist er leicht löslich. Aus der Eisessiglösung werden mit Wasser gelbe Flocken ausgefällt.

In Methylalkohol erhitzt klebt er zusammen.

In Benzol gelöst und durch Benzin gefällt erhält man ein rotbraunes Pulver, das bei 130° zusammen schmilzt, und bei 150° geschmolzen ist.

Mit conc. Salzsäure angerieben entsteht ein braunes Salz.

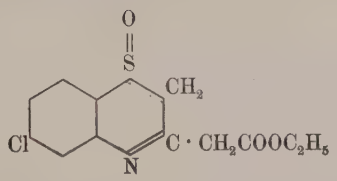
4. Das Thiazin wird mit 1 Teil Alkohol und 1 Teil 2/1 n-Natronlauge gekocht, bis die Lösung hell ist. Auf Zusatz von Salzsäure fällt wieder ein flockiger gelber Niederschlag aus, der sich ebenso verhält wie der vorher.

5. Es wird mit conc. Salzsäure gekocht. Der Körper geht mit gelber Farbe in Lösung. Auf Zugabe von Wasser fallen gelbe Flocken aus vom Schmelzpunkt 173°, die sich in Alkali nicht lösen.

6. Der Körper wird in wenig Alkohol zum Teil gelöst und Salzsäure zugegeben und gekocht. Er geht ganz in Lösung. Zugabe von Wasser bewirkt einen flockigen Niederschlag wie vorher.

Die bei diesen Versuchen erhaltenen Produkte wurden nicht näher untersucht.

Sulfoxyd des Chlorbenzothiazinessigesters.



2 g Chlorbenzothiazinessigester werden in 20 ccm Eisessig heiss gelöst. Dann kühlt man etwas ab und gibt allmählich 4 ccm Perhydrol hinzu. Die Lösung, die zuerst rot ist, wird heller. Beim Stehen scheiden sich wenig schwach gefärbte Nädelchen aus. Es wird Wasser zugesetzt bis zur beginnenden Trübung; feine Nädelchen kristallisieren beim Stehen aus. Diese werden abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Der Körper bildet schwach rosa gefärbte, feine Nädelchen, die

bei 197° unter Braunfärbung und Zersetzung schmelzen. Ausbeute 1,3 g.

Das Filtrat wird mit Wasser vollständig ausgefällt. Aus Methylalkohol wird umkristallisiert. Nach zweimaligem Umkristallisieren erhält man die reine Verbindung in farblosen leichten Nädelchen vom Schmelzpunkt 213°, die sich ebenfalls beim Schmelzen unter Braunfärbung zersetzen. Sie sind leicht löslich in Eisessig und Aether, schwer in Aethyl- und Methylalkohol, unlöslich in Benzin.

I. 0,1168 g gaben 0,0595 g AgCl und 0,0976 g $BaSO_4$.
II. 0,1689 g gaben 0,3107 g CO_2 und 0,0659 g H_2O.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{12}H_{12}O_3SClN = 285,64$	I	II
Cl = 12,41	12,60	
S = 11,23	11,48	
C = 50,41		50,15
H = 4,23		4,36

Wird dieses Oxydationsprodukt mit Zinnchlorürlösung in Eisessig übergossen und gelinde erwärmt, so geht es mit grüngelber Farbe in Lösung. Beim Abkühlen fällt ein helles Zinndoppelsalz aus. Dieses wird abgesaugt und getrocknet. Dann wird es in Alkohol durch Kochen gelöst, und aus der alkoholischen Lösung kristallisiert das ursprüngliche Thiazin vom Schmelzpunkt 177—178° in ziegelroten Kristalltafeln aus.

In verdünntem Alkali löst sich das Oxydationsprodukt allmählich auf. Auf Zusatz von Säure wird die unveränderte Verbindung zurückerhalten.

Reduktion des p-Chlor-o-nitro-phenylsulfid-aceton.

Das auf gleiche Weise wie die entsprechenden Acetophenon- und Acetessigesterverbindungen reduzierte p-Chlor-o-nitrophenylsulfid-aceton gibt ein gelb gefärbtes Zinndoppelsalz. Dieses läst sich in Alkohol zu einem kleinen

Teile auf und kristallisiert wieder aus. Bei längerem Kochen mit Alkohol tritt Bräunung und augenscheinlich Zersetzung ein. In Eisessig ist das Salz schwer löslich. Mit Wasser tritt schon in der Kälte hydrolytische Spaltung ein. Schwefelwasserstoff fällt aus dem wässrigen Filtrat des Zinndoppelsalzes gelbes Zinnsulfid aus, wonach das Salz eine Zinnchloridverbindung sein muss.

Zur Ueberführung in die freie Base wird das Zinndoppelsalz mit Alkali und Aether geschüttelt. Es geht ganz in Lösung. Die Aetherlösung wird mit Natriumsulfat getrocknet und der Aether im Vakuum verdunstet. Der Rückstand ist harzig. Es wurde versucht, ihn im Vakuum zu destillieren, doch dabei trat Zersetzung ein.

Mit conc. Salzsäure angerieben gibt das harzige Produkt ein braunes kristallinisches Salz. In Eisessig löst es sich unter Braunfärbung der Lösung. Auf Zusatz von Wasser wird ein braunes Pulver gefällt.

Mit Methylalkohol übergossen und stehen gelassen wird das braune Harz allmählich kristallinisch. Ein Teil desselben löst sich darin auf und wird durch Wasser ausgefällt als ein gelber flockiger Niederschlag, der bei 135° sintert und bei 144° geschmolzen ist. Dieses Produkt ist wahrscheinlich schon ein Umwandlungsprodukt. Infolge der schlechten Eigenschaften desselben wurde von weiteren Untersuchungen abgesehen.

Die vorliegende Arbeit wurde während der letzten Semester im chemischen Institut der Universität Marburg ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Th. Zincke,

unter dessen Leitung die Arbeit entstand, erlaube ich mir, meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen für seine gütige, jederzeit bereite Unterstützung und sein freundliches Wohlwollen, das er mir stets entgegenbrachte.

Auch bin ich

Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. K. v. Auwers

und

Herrn Prof. Dr. K. Fries

für wissenschaftliche Förderung und freundliches Interesse, das sie mir zuteil werden liessen, zu warmem Danke verpflichtet.

Lebenslauf.

Am 3. März 1887 wurde ich, Johanna Baeumer, evangelisch preussischer Staatsangehörigkeit, als Tochter des Kaufmanns Fritz Baeumer in Geisweid i. Westf. geboren. Den ersten Unterricht erhielt ich in der Volksschule meines Heimatortes. Vom 11. Jahre an besuchte ich die höhere Mädchenschule zu Stift Keppel. Dort trat ich Ostern 1904 in das Lehrerinnen-Seminar ein und erhielt Ostern 1907 das Zeugnis zur Befähigung des Unterrichts an höheren Mädchenschulen. Von Herbst 1908 an bereitete ich mich in einem von Frau Gräfin Dr. von Wartensleben in Frankfurt a. Main geleiteten Realgymnasialkursus für die Abiturientenprüfung vor und legte dieselbe Ostern 1910 an der Musterschule in Frankfurt a. Main ab.

Ich bezog nun die Universität Marburg und widmete mich dem Studium der Chemie. Das anorganische Verbandsexamen bestand ich am 9. März 1912, das organische am 2. Juli desselben Jahres und das Examen rigorosum am 23. Mai 1914. Seit Beginn des Sommersemesters 1914 bin ich Assistentin des Herrn Privatdozenten Dr. H. Fischer am physiologischen Institut in München.